

SÉRIE A, N° 1506

N° D'ORDRE :

2372

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. J.-P. MATHIEU

Préparateur à la Faculté des Sciences de Paris.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LE DICHROISME
CIRCULAIRE ET SUR QUELQUES APPLICATIONS PHY-
SICO-CHIMIQUES DE CE PHÉNOMÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Octobre devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON..... *Président.*

H. MOUTON..... } *Examineurs.*
E. DARMOIS..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1934

SÉRIE A, N° 1506

N° D'ORDRE :

2372

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. J.-P. MATHIEU

Préparateur à la Faculté des Sciences de Paris.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LE DICHROISME
CIRCULAIRE ET SUR QUELQUES APPLICATIONS PHY-
SICO-CHIMIQUES DE CE PHÉNOMÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Octobre devant la Commission d'examen.

MM. A. COTTON..... *Président.*

H. MOUTON..... } *Examinateurs*
E. DARMOIS..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1934

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

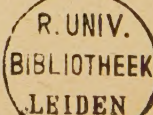
Professeurs honoraires	{	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.
		H. LEBESGUE.	GOURSAT.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.
		A. LEDUC.	GUILLET.
		Émile PICARD.	PÉCHARD.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.

PROFESSEURS

P. JANET.....	† Électrotechnique générale.	G. BRUHAT.....	Physique.
G. BERTRAND.....	† Chimie biologique.	E. DARMOIS.....	Physique.
Mme P. CURIE.....	† Physique générale.	A. DEBIERNE.....	Radioactivité.
M. CAULLERY.....	† Zoologie (Évolution des êtres organisés).	A. DUFOUR.....	† Physique (P. C. N.).
G. URBAIN.....	† Chimie générale.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
Émile BOBEL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathém.	A. GUILLIERMOND.	† Botanique (P. C. N.).
L. MARCHIS.....	† Aviation.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
Jean PERRIN.....	† Chimie physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
H. ABRAHAM.....	† Physique.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
E. CARIAN.....	† Géométrie supérieure.	H. MOUTON.....	Chimie physique.
M. MOLLIARD.....	† Physiologie végétale.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
L. LAPICQUE.....	† Physiologie générale.	Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides et applications.
E. VESSIOT.....	† Théorie des fonctions et théorie des transformations.	Ch. JACOB.....	† Géologie.
A. COTTON.....	† Physique.	P. PASCAL.....	† Chimie minérale.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure.	M. FRÉCHET.....	† Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Charles FABRY.....	† Physique.	E. ESCLANGON.....	† Astronomie.
Charles PÉREZ.....	† Zoologie.	Mme RAMANT-LUCAS	Chimie organique.
Léon BERTRAND.....	† Géologie structurale et géologie appliquée.	H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.
É. BLAISE.....	† Chimie organique.	F. FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
R. LESPIEAU.....	† Théories chimiques.	PAUTENIER.....	Physique (P. C. N.).
P. PORTIER.....	† Physiologie comparée.	De BROGLIE.....	† Théories physiques.
E. RABAUD.....	† Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
P.-A. DANGEARD.....	† Botanique.	P. JOB.....	Chimie générale.
V. AUGER.....	† Chimie appliquée.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	PRENANT.....	Zoologie.
Paul MONTEL.....	† Mécanique rationnelle.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
P. WINTREBERT.....	† Anatomie et histologie comparées.	BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
L. BLARINGHEM.....	† Botanique.	COMBES.....	Sciences natur. (P. C. N.).
O. DUBOSQ.....	† Biologie maritime.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
G. JULIA.....	† Application de l'analyse à la géométrie.	PÈRES.....	Mécanique des fluides.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).
A. MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
H. BÉNARD.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
A. DENJOY.....	† Calcul différentiel et calcul intégral.	M. CURIE.....	Physique (P. C. N.).
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
Eugène BLOCH.....	† Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	Mécanique rationnelle.
		GAULT.....	Chimie (P. C. N.).
		CROZE.....	Physique.
		DUPONT.....	Chimie (P. C. N.).
		LANQUINE.....	Géologie.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MM. les Professeurs :

A. COTTON

Membre de l'Institut.

et H. MOUTON

Hommage de profonde gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LE DICHROISME CIRCULAIRE ET SUR QUELQUES APPLICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE CE PHÉNOMÈNE

Par J.-P. MATHIEU

Préparateur à la Faculté des Sciences de Paris.

INTRODUCTION

La dispersion rotatoire. — On doit à Biot la découverte du pouvoir rotatoire naturel des substances liquides ou dissoutes. Ce savant trouva que la valeur α de la rotation du plan de polarisation produite par une substance dans des conditions déterminées dépend de la nature de la radiation employée. Cette dépendance constitue le phénomène de la *dispersion rotatoire*. Biot insista sur l'utilité de ne pas définir l'activité optique d'une substance par la valeur de α pour une seule radiation. Des raisons pratiques ont ensuite éloigné pour un temps la plupart des auteurs des mesures de dispersion. Actuellement ces mesures sont rendues plus faciles par les progrès de la technique. On a pu les étendre au delà des bornes du spectre visible.

Dans un certain nombre de mesures faites sur des substances transparentes (saccharose en solution aqueuse), Biot trouva que la rotation croissait régulièrement du rouge au violet, suivant la loi : $\alpha = \frac{1}{\lambda^2}$. D'après cette formule, la

rotation devrait croître indéfiniment lorsque la longueur d'onde λ diminue.

En fait, dans des séries de composés actifs incolores, la rotation dans le visible s'exprime souvent par une relation linéaire entre α et $\frac{1}{\lambda^2}$; mais on trouve que la droite représentative rencontre l'axe des abscisses non à l'origine ($\lambda^2 = \infty$), mais en un point d'abscisse $1/\lambda_0^2$. La loi de dispersion doit alors se représenter par une formule du type : $\alpha = \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$.

D'après cela, si la longueur d'onde λ diminue en partant d'une valeur supérieure à λ_0 , α doit croître indéfiniment par valeurs positives jusqu'à la longueur d'onde caractéristique λ_0 ; pour $\lambda < \lambda_0$ la rotation croît de nouveau à partir d'une valeur infinie négative.

Dans d'autres cas, on a pu montrer (1) que la rotation de corps incolores s'exprime par une somme de termes analogues au précédent, c'est-à-dire par la formule générale :

$$\alpha = \sum \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (a),$$

où les λ_0 représentent des longueurs d'onde caractéristiques, les K des constantes positives ou négatives.

Dispersion rotatoire et absorption. — Les longueurs d'onde λ_0 caractéristiques de la substance étudiée sont toujours situées dans les régions d'absorption de cette substance. Pour un corps à l'état gazeux, le spectre d'absorption se résout le plus souvent en un ensemble de raies dont la longueur d'onde est bien déterminée. On peut alors assimiler λ_0 à l'une de ces longueurs d'onde convenablement choisie. Dans le cas de substances à l'état liquide ou dissous, les bandes d'absorption ne sont souvent pas résolubles, et il n'est pas toujours aisé de définir λ_0 . L'idée la plus simple est d'assimiler λ_0 à la longueur d'onde λ_m pour laquelle le

coefficient d'absorption passe par un maximum. Mais si la détermination de λ_0 par extrapolation des mesures de rotation conduit parfois à une valeur en accord avec λ_m déterminée par les mesures d'absorption, parfois cependant cette assimilation semble inexacte (2).

Quoi qu'il en soit de cette difficulté, la formule (a) relie le pouvoir rotatoire d'une substance à son absorption. Mais la discontinuité qu'elle prévoit pour α à l'approche de λ_0 n'a pas de sens physique : dans le domaine d'absorption, la formule (a) cesse simplement de s'appliquer.

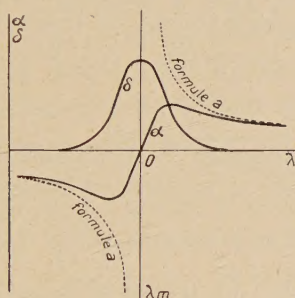


Fig. 1.

Or si l'on étudie une substance dans des conditions telles qu'elle présente une activité optique suffisante sans trop affaiblir l'intensité de la lumière, il est possible d'étendre les mesures polarimétriques au domaine d'absorption de cette substance. Supposons que le corps actif présente une seule bande d'absorption, dont l'abscisse du maximum est : λ_m . Dans de nombreux cas, on observe les phénomènes suivants (3) : vers les grandes longueurs d'onde, assez loin de λ_m , α croît lorsque λ décroît ; la formule (a) est applicable. Puis la rotation passe par un maximum, décroît rapidement, passe par un minimum et recommence à croître lorsqu'on s'éloigne de λ_m vers les courtes longueurs d'onde. Dans ce cas schématisé (fig. 1), la courbe $\alpha = f(\lambda)$ est symétrique

par rapport au point O d'abscisse λ_m . Le phénomène est connu sous le nom d'*effet Cotton*. On lui a donné aussi le nom de dispersion anormale. En fait, il n'y a d'anomalie que par rapport à la loi de Biot. Même la formule (a) dont on a vu l'insuffisance, prévoit une discontinuité pour $\lambda = \lambda_m$. Les longueurs d'onde λ_m étant caractéristiques du corps étudié, le phénomène précédent l'est également. Cela ne veut pas dire, comme on le verra, qu'on doive le rencontrer dans chacune des bandes d'absorption du corps actif; certaines bandes seulement sont des *bandes actives*. Mais s'il était possible d'étudier l'activité optique d'un corps dans toute l'échelle des longueurs d'onde, on trouverait à coup sûr un certain nombre « d'anomalies » dont le nom ne semble donc pas justifié.

La dispersion anormale. — Les mesures ont montré que, dans plusieurs cas, la formule (a) généralisée pouvait se réduire à deux termes, soit $\alpha = \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{K'}{\lambda^2 - \lambda_0'^2}$ (1). Selon les valeurs de λ_0 et λ_0' , les valeurs et les signes de K et K', on peut trouver, dans le *domaine de transparence* de la substance étudiée, des maxima, des inflexions ou des changements de signe de α . Cela constitue proprement la dispersion anormale.

Ce phénomène peut donc apparaître pour les longueurs d'onde de transparence d'un ensemble optiquement actif, pourvu que ce système présente au moins deux bandes actives. Ces bandes peuvent appartenir soit à deux espèces chimiques présentes dans l'ensemble étudié (superposition externe de Tschugaëff), soit à deux centres asymétriques de la même molécule (superposition interne de Tschugaëff), soit à un même centre asymétrique (4).

D'autre part, si l'on se place au voisinage d'une des bandes d'absorption actives, à la courbe théorique de la figure 1 peut se superposer une courbe donnée par l'équation (a), qui

représente la contribution que fournissent à la rotation d'autres bandes éloignées. La forme de la courbe 1 peut en être altérée au point que le maximum et le minimum disparaissent (5).

Le dichroïsme circulaire. — Il n'est donc pas toujours facile de reconnaître sur la courbe de dispersion rotatoire la part des accidents qui revient à l'effet Cotton. Mais dans le cas où ce phénomène existe, on constate que, dans la région d'absorption, la vibration rectiligne qui traverse la substance étudiée, non seulement a tourné d'un angle α , mais est devenue elliptique (3). L'ellipticité δ passe par un maximum à l'intérieur de la bande d'absorption et s'annule en dehors d'elle (fig. 1). C'est ce phénomène, appelé *dichroïsme circulaire*, qui est vraiment caractéristique de l'effet Cotton et n'apparaît pas dans un milieu transparent.

On sait que Fresnel a montré expérimentalement que le pouvoir rotatoire est dû à une biréfringence circulaire ; si n_G et n_D sont les indices de réfraction du milieu, relatifs, pour une longueur d'onde donnée, aux vibrations circulaires gauche et droite, on trouve que l'angle de rotation α est proportionnel à la différence $n_G - n_D$. De même M. Cotton a montré par des mesures directes qu'il existe chez les substances qui possèdent le dichroïsme circulaire deux indices d'extinction χ_G et χ_D relatifs, pour une longueur d'onde donnée, aux vibrations circulaires gauche et droite ; l'ellipticité δ est proportionnelle à la différence $\chi_G - \chi_D$ pourvu que celle-ci soit petite.

Cette interprétation expérimentale, fondée sur la réalité de l'existence des vibrations circulaires droite et gauche, ne fait pas seulement ressortir l'analogie formelle de l'expression mathématique du pouvoir rotatoire et du dichroïsme circulaire ; mais elle fait encore pressentir une liaison étroite entre les propriétés absorbantes et l'activité optique d'un milieu donné, puisque ces mêmes vibrations circulaires sont

à la fois inégalement absorbées et inégalement ralenties dans leur marche à travers le milieu étudié.

Historique. — Après la découverte du dichroïsme circulaire des liquides actifs (3), plusieurs auteurs (6) recherchèrent le phénomène dans le spectre visible sur des solutions diverses, le plus souvent de composition insuffisamment définie. Ces études montrèrent que le phénomène est fréquent, mais qu'il ne se rencontre pas nécessairement dans toutes les bandes d'absorption de tous les corps actifs.

M. Bruhat (5) a comparé les résultats de ses propres mesures et de celles d'autres auteurs aux conséquences de la théorie de Drude. Mais cette théorie n'explique pas les relations qui existent, on le sait, entre le pouvoir rotatoire et l'existence d'une structure moléculaire spéciale.

Depuis lors, on a étudié l'effet Cotton (en se bornant souvent à des mesures de dispersion rotatoire) chez un grand nombre de composés organiques ou inorganiques bien définis (7). J. Lifschitz a le premier (8) commencé à utiliser les données expérimentales pour étudier d'une façon systématique les relations entre la présence de l'effet Cotton et la nature des liaisons chimiques qui existent dans la molécule active. Un tel travail n'a évidemment de sens que si le corps étudié est bien défini. M. Darmois a insisté sur ce point en même temps qu'il montrait dans une série de travaux (9) le parti que l'on peut tirer des mesures mêmes de rotation comme moyen d'étude des mélanges.

Enfin récemment M. W. Kuhn a donné une théorie moléculaire de l'activité optique qu'il a appuyée par des mesures nombreuses (10).

Dans ces recherches, je me suis proposé d'étudier des corps actifs en solution, particulièrement dans leur domaine d'absorption, afin de soumettre à l'expérience les règles que l'on a données dans l'explication moléculaire de l'effet Cotton.

Dans bien des cas, j'ai trouvé que les solutions étaient le siège de réactions ou d'équilibres souvent compliqués entre les corps dissous. J'ai essayé de définir l'état de ces mélanges et la nature de leurs constituants par diverses méthodes physico-chimiques. J'ai alors vu l'utilité que l'on peut souvent tirer de l'étude du dichroïsme circulaire comme moyen d'investigation.

Dans la première partie de ce travail, je décrirai les méthodes et les appareils qui ont servi aux mesures, particulièrement aux mesures de dichroïsme circulaire.

Dans la seconde partie, j'exposerai l'application de ces mesures à l'un des cas que j'ai étudiés.

Ce travail a été poursuivi dans les laboratoires de MM. les professeurs Cotton et Mouton. Je suis heureux de leur adresser ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle ils ont suivi mes recherches, les précieux conseils qu'ils m'ont prodigués, ainsi que pour les moyens de travail et l'aide matérielle qu'ils m'ont accordés.

J'adresse l'expression de ma gratitude à M. le professeur E. Darmois pour les conseils éclairés qu'il m'a souvent donnés.

Je remercie également M. Aubert, chef de travaux, et M. Andant, assistant, pour les nombreuses facilités qu'ils m'ont obligeamment accordées.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

1. LOWRY (T. M.). — *Journ. chimie Physique*, 23 (1926), 565.
2. LOWRY (T. M.) et CUTTER (J. O.). — *Journ. chem. Soc.*, 127 (1925), 604; KUHN (W.) et GORE (H. K.). — *Zeits. für phys. chemie*, B 12 (1931), 389.
3. COTTON (A.). — *Annales Chimie et Physique*, 7^e série, 8 (1896), 347.
4. KUHN (W.), FREUDENBERG (K.) et WOLF (J.). — *Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell.* (1930), B 2367.
5. BRUHAT (G.). — *Annales de Physique*, 3^e (1915), 232 et 13 (1920), 36.
6. MC DOWELL. — *Phys. Rev.*, 20 (1905), 163; OLMSTEAD (L. B.). — *Phys. Rev.*, 35 (1912), 31; GROSSMANN (H.) et LÆB (A.). — *Zeits. phys. chemie*, 72 (1910), 93.

7. TSCHUGÆFF (L.) et OGORODNIKOFF. — *Ann. Chimie et Phys.*, **22** (1911), 136 ; WEDENEWA (N.). — *Ann. Physik.*, **72** (1923), 122 ; JAEGER (F. M.). — *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas*, **38** (1920), 171 ; BRUHAT (G.). — *Bull. Soc. Chim.*, **17** (1915), 223 ; WERNER (A.). — *Helvetica Chim. Acta*, **1** (1918), 5 ; LOWRY (T. M.) et HUDSON (H.). — *Phil. Transac. of the Royal Soc. London*, **A 232** (1933), 117, etc.
8. LIFSCHITZ (J.). — *Z. phys. chemie*, **105** (1923), 27 et **114** (1925), 485.
9. DARMOIS (E.). — *Journ. Phys.*, **5** (1924), 225 ; *Journ. Phys.*, **4** (1923), 49 ; *Journ. Chimie, Physique*, **23** (1926), 130 et 649 ; **27** (1930), 179 ; *Bull. Soc. Chim. Belgique*, **36** (1927), 64.
10. W. KUHN. — *Trans. Faraday Soc.*, **26** (1930), 293 ; W. KUHN. — *Z. phys. Chemie*, **B 4** (1929), 14 ; W. KUHN et collaborateurs. — *Zeits. phys. Chemie*, **B 8** (1930), 281 ; **B 8** (1930), 445 ; **B 12** (1931), 389 ; **B 15** (1931), 59.
-

CHAPITRE PREMIER

Mesures de rotation et de dichroïsme circulaire.

Définitions. — Si une vibration polarisée rectilignement traverse un système qui possède le pouvoir rotatoire et le dichroïsme circulaire, elle tourne et devient elliptique.

La vibration elliptique, qui s'effectue dans un plan normal au rayon, est caractérisée par trois éléments (fig. 2) :

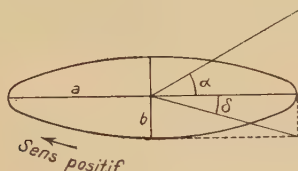


Fig. 2.

son orientation, définie par l'angle α que fait son grand axe avec une direction fixe (par exemple celle de la vibration rectiligne incidente) ; son ellipticité $\frac{b}{a} = \operatorname{tg} \delta$; son sens de parcours, déterminé par l'observateur qui reçoit le rayon lumineux. Ce sens est positif si l'ellipse est parcourue dans le sens des aiguilles d'une montre, négatif dans le cas contraire.

L'analyse d'une vibration elliptique consiste en la détermination de ses éléments. Le problème a été discuté dans le cas général par Chaumont (1). Il a montré que le dispositif d'analyse peut être formé par un ensemble rigide de prismes polariseurs (nicols ou mieux prismes à champ normal) et

de lames cristallines, qu'il appelle « système de plages », précédé d'une lame cristalline biréfringente, ou d'un dispositif équivalent, qu'il nomme « compensateur ». On dispose de 3 paramètres : l'orientation du système de plages, l'orientation du compensateur, le retard en phase φ introduit par le compensateur entre les vibrations rectilignes dirigées suivant ses lignes neutres. Il est possible, sans restreindre la généralité d'emploi du dispositif, de supprimer l'un des trois paramètres précédents ou d'établir une relation entre eux.

Dans le cas du dichroïsme circulaire, les valeurs de la rotation et de l'ellipticité sont indépendantes de l'orientation de la vibration rectiligne qui tombe sur le système étudié. En outre, les ellipticités que l'on doit mesurer sont toujours faibles (inférieures à 4^0 par exemple). Dans ces conditions, les valeurs de la rotation α et de l'ellipticité δ fournies par les appareils de mesure donnent respectivement une mesure du pouvoir rotatoire et du dichroïsme circulaire du système étudié.

La rotation α produite par la traversée de l'épaisseur l du milieu est donnée par la relation de Fresnel :

$$\alpha = \frac{\pi \cdot (n_D - n_G) \cdot l}{\lambda}$$

n_D et n_G sont les indices de réfraction du milieu pour les rayons polarisés circulairement droit et gauche de longueur d'onde dans le vide λ .

Cette rotation est comptée positivement si l'observateur qui reçoit le faisceau lumineux voit la vibration tourner dans le sens des aiguilles d'une montre (sens dextrogyre); elle est négative dans le cas contraire.

Dans le cas de substances actives en solution, on définit le *pouvoir rotatoire spécifique* $[\alpha]$ par la relation :

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{lc}$$

où α est la rotation mesurée en degrés et fractions décimales,

l l'épaisseur traversée en $dm.$, c la concentration en grammes par centimètre cube.

L'ellipticité δ produite par la traversée de l'épaisseur l du milieu faiblement dichroïque est donnée par la relation approchée valable quand δ est petit :

$$\delta = \frac{\pi (\chi_D - \chi_G) l}{\lambda}$$

χ_D et χ_G sont les indices d'extinction du milieu pour la radiation λ .

Le signe du dichroïsme est le même que le signe du sens de parcours de l'ellipse.

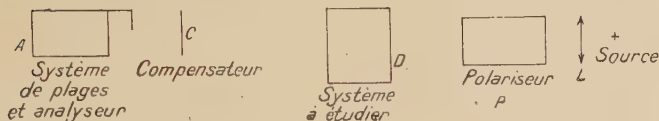


Fig. 3.

Ce sens de parcours est lui-même le sens de rotation de la vibration circulaire la moins absorbée.

Dans le cas de substances actives en solution, on peut définir un *pouvoir dichroïque spécifique* $[\delta]$ par la relation :

$$[\delta] = \frac{\delta}{lc}$$

analogue à celle qui définit le pouvoir rotatoire.

Le schéma général d'un montage d'étude de la rotation et du dichroïsme est représenté par la figure 3. S est la source lumineuse, P le polariseur, D le système étudié, C le compensateur, A le système de plaques. J'ai utilisé plusieurs réalisations pratiques de ce dispositif.

A. — MESURES OCULAIRES DANS LE SPECTRE VISIBLE. — La source S est monochromatique. Elle est constituée par le trou de sortie d'un monochromateur à déviation constante. J'ai

utilisé le plus souvent un séparateur de radiations très lumineux, muni d'un gros prisme à CS^2 et de lentilles à grande ouverture numérique, éclairé par une source donnant un spectre de raies : arc au mercure, lampe Osram au sodium, tube Arnulf-Dunoyer à l'hydrogène, et parfois la flamme de l'arc jaillissant entre deux tiges de cuivre.

J'ai également employé un séparateur moins lumineux à prisme de flint et à lentilles de plus long foyer, éclairé par un arc au charbon muni d'un régulateur. La largeur des bandes spectrales découpées par la fente de sortie du séparateur variait alors entre 20 et 40 Å. Bien qu'il y ait des réserves à faire sur un tel emploi d'une portion de spectre continu (2), ce dispositif est cependant très utile pour fixer l'allure des courbes de dispersion dans les régions où les raies des sources discontinues sont espacées.

P est un prisme de Glazebrook. Le système de plages A est formé d'un glazebrook analyseur et d'un prisme de Lippich en quartz. L'œil vise à l'aide d'une loupe un diaphragme situé dans le plan de l'arête postérieure du Lippich.

Le système D est formé par une cuve de verre ou d'ébonite d'épaisseur variable contenant la solution étudiée. Cette cuve est fermée par des lames de verre mince (couvre-objets) choisis sans trempe sensible.

Le dispositif précédent, sans compensateur, constitue un polarimètre ordinaire. On lit la rotation α produite par la substance sur un cercle divisé solidaire du système de plages ou du polariseur. L'adjonction d'un compensateur C permet de mesurer le dichroïsme circulaire δ . J'ai utilisé deux méthodes de compensation.

1° La première est la méthode classique du quart d'onde (3) adaptée aux mesures de dichroïsme de la manière décrite par M. Bruhat (4). Le compensateur est une lame de mica quart d'onde pour la radiation étudiée. On la choisit par la méthode de Chaumont-Rabinovitch (5). Afin d'éviter les réflexions multiples du faisceau sur les faces de la lame cris-

talline, celle-ci est enfermée dans une cuve du modèle décrit par Chaumont. Le compensateur ainsi réalisé est porté par une monture à charnières qui permet de l'écarter ou de le remettre exactement en place normalement au trajet des rayons.

La lame C et la cuve D étant enlevées, on tourne le système de plages de façon à obtenir l'égalité d'éclairement des deux plages. On met C en place et on l'oriente de façon à rétablir l'égalité des pénombres, puis on l'écarte. On introduit la cuve D contenant la substance, et on maintient l'égalité des plages en tournant le polariseur (au moyen d'une tige à cardan) d'un angle $-\alpha$. On rabat la monture qui porte le quart d'onde. Le grand axe de l'ellipse qui sort de D est alors orienté suivant la direction OX de l'une des lignes neutres du quart d'onde (celle de plus faible indice ou *direction avancée*, par exemple). La vibration qui sort du quart d'onde est rectiligne : elle fait l'angle δ avec OX. Pour rétablir l'égalité des pénombres on tourne l'analyseur d'un angle aigu δ dans le sens dextrorsum si δ est positif.

Cette méthode, qui donne directement les grandeurs α et δ lorsqu'on possède un bon quart d'onde, est la plus précise et la plus commode lorsqu'on doit faire un grand nombre de mesures pour une même radiation.

2° Pour les mesures de dispersion, il faut, si l'on ne dispose pas d'un parallélépipède de Fresnel dépourvu de trempe, plusieurs lames quart d'onde. J'ai trouvé plus pratique d'utiliser alors une méthode de compensateur tournant qui permet d'utiliser une seule lame dans toute l'étendue du spectre (6). Mais si l'on veut adapter la méthode classique de Brace aux mesures de rotation, il faut utiliser une lame quart d'onde auxiliaire, ce qui supprime l'avantage de l'achromatisme. En fait les auteurs ont souvent préféré modifier entièrement le montage optique pour passer des mesures d'ellipticité aux mesures de rotation (7).

J'ai cherché à réaliser un dispositif qui permit d'effectuer

sur le même appareil la mesure des rotations et des faibles ellipticités en modifiant la méthode du compensateur tournant (8). La lame compensatrice ne produit plus, comme dans les méthodes de Chauvin et de Brace, une ellipticité qui compense l'ellipticité à mesurer ; son rôle est de modifier la vibration étudiée en changeant seulement son sens de parcours.

Le montage est le même que celui de la méthode du quart d'onde, mais le nouveau compensateur amovible est porté par un cercle divisé. Avant de mettre en place C et D, on pointe la vibration rectiligne fournie par le polariseur au moyen de l'analyseur de Lippich. On dispose ensuite C normalement au faisceau et on rend une de ses lignes neutres (la direction avancée par exemple) parallèle à la direction de la vibration du polariseur. On écarte C et on met D en place. On rétablit l'égalité des pénombres, comme dans la méthode du quart d'onde, en tournant le polariseur d'un angle- α , et on rabat le compensateur dans la position où il a été amené lors du réglage initial. Si l'interposition du compensateur a pour effet de rompre l'égalité des plages, c'est que la vibration étudiée est elliptique. On mesure la forme de l'ellipse en faisant tourner le compensateur de façon à rétablir l'égalité des pénombres.

Calcul de l'ellipticité. — Il est commode pour établir et discuter la relation sur laquelle se fondent les mesures d'ellipticité, de recourir à la représentation sphérique de Poincaré.

Soit M le point représentatif de la vibration à analyser (fig. 4). $M\hat{o}m = 2l$. Le point m représente le grand axe de l'ellipse. Les vibrations rectilignes correspondant aux deux plages de l'analyseur à pénombres de Lippich ont pour points représentatifs E_1 et E_2 . Ces points sont sur l'équateur, et lorsqu'on a pointé le grand axe de l'ellipse : $ME_1 = ME_2$ (^a).

(^a) En réalité, on a : $\sqrt{k_1}ME_1 = \sqrt{k_2}ME_2$, k_1 et k_2 étant les coefficients de transmission des plages.

Le point C qui représente la direction avancée de la lame compensatrice se trouve en m lorsqu'on rabat cette lame sur le faisceau lumineux.

L'effet du compensateur sur la vibration M est de la transformer en une vibration M'. On sait que M' se déduit de M par une rotation d'un angle φ effectuée autour du diamètre CC' dans le sens des aiguilles d'une montre, pour un obser-

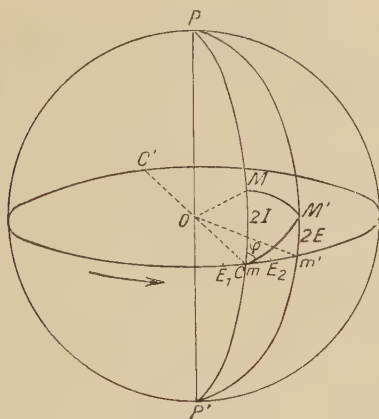


Fig. 4.

vateur placé en C, de sorte que $m\widehat{OM}' = 2l$. L'ellipticité E de la vibration M' est donnée par la considération du triangle sphérique M'm'm, rectangle en m'. On a, d'après une formule connue :

$$\sin 2E = \sin 2I \cos \varphi \quad (1)$$

Le grand axe m' de cette ellipse fait avec celui de l'ellipse étudiée l'angle $\theta = \frac{m\delta m'}{2}$. On a $E_1M' \neq E_2M'$.

Pour que l'égalité des plages de l'analyseur soit rétablie, il faut que M' soit situé sur le méridien passant par M .

On peut atteindre ce résultat en tournant le compensateur

pour amener M en M' est décrit dans le sens pris par convention pour sens négatif. L'examen de tous les cas possibles de figure conduit à énoncer la règle suivante : la direction avancée de la lame compensatrice coïncidant initialement avec le grand axe de l'ellipse à analyser, le sens de parcours de cette ellipse est le même que le sens dans lequel l'observateur doit tourner d'un angle aigu la lame pour rétablir l'égalité des pénombres.

Épaisseur à donner au compensateur. — L'ordre de grandeur de la différence de phase φ est fixé par les considérations suivantes. Afin de pouvoir rétablir l'égalité des plages pour une valeur de l'angle i inférieure à $\frac{\pi}{4}$, la relation (2) montre qu'il faut satisfaire à la condition :

$$\varphi > 4I \quad (a)$$

Si l'on suppose que les valeurs des faibles ellipticités à mesurer ne dépassent pas 4° , cette condition devient : $\varphi > 16^\circ$. Par ailleurs la relation (2) montre que, pour une ellipticité donnée, l'angle i , toujours supérieur à I, est d'autant plus grand que φ est plus petit.

Ainsi, pour $\varphi = 28^\circ$ et $I = 1^\circ$, on a : $i = 4^\circ$ environ. Le choix d'une valeur trop forte pour φ réduirait donc cet avantage que présente la méthode, comme celle de Brace, bien qu'à un moindre degré. Mais en donnant à φ la valeur minimum compatible avec la condition (a), on accentue un inconvénient de la méthode qui consiste en ce que les plages de l'analyseur ne présentent pas un aspect analogue pour des valeurs de l'angle i symétriques par rapport à celle qui donne l'égalité de pénombres (^a).

En pratique, on utilisera pour compensateur une lame de

(^a) Pour la discussion géométrique de cette particularité et le choix du système de plages, voir : *Journal de Physique*, 2 (1931), p. 195.

mica pour laquelle φ sera compris entre 25° et 30° pour la région moyenne du spectre visible. De telles lames ont une biréfringence trop faible pour que l'étude puisse en être faite au Norremberg. Le choix d'une lame d'épaisseur approximativement convenable est fait en mesurant le nombre de cannelures comprises entre deux longueurs d'onde connues dans l'un des spectres cannelés que fournit la lame par réflexion d'un faisceau de lumière blanche sur ses deux faces.

Les lames convenables donnent une vingtaine de cannelures entre $650\text{ m}\mu$ et $450\text{ m}\mu$. On vérifie leur uniformité par l'examen des franges d'égale épaisseur obtenues au moyen d'une source large. Les lames étant très minces, il est commode pour l'usage de les coller ensuite au baume entre deux couvre-objets et de sertir l'ensemble dans une monture métallique.

Mesure du retard du compensateur. — La mesure exacte du retard φ pour chacune des radiations utilisées peut être faite une fois pour toutes par diverses méthodes classiques. On peut effectuer cette mesure sur l'appareil tel qu'il a été décrit, pourvu que l'analyseur soit muni d'un cercle divisé.

On peut, en effet, lors de la mesure d'une petite ellipticité, rétablir l'égalité des pénombres non plus par rotation de la lame compensatrice, mais en tournant l'analyseur de l'angle θ que fait sa section principale avec le grand axe de l'ellipse qui sort du compensateur. L'examen de la figure 4 montre que l'on a dans le triangle sphérique $M'm'm$, où $m\hat{o}m = 2\theta$, la relation :

$$\operatorname{tg} 2\theta = \operatorname{tg} 2I \sin \varphi \quad (3)$$

L'élimination de I entre les relations (2) et (3) donne l'équation :

$$\sin^2 \frac{\varphi}{2} = \frac{\operatorname{tg} 2\theta}{2 \sin 2i}.$$

La mesure des angles i et θ permet donc de faire les mesu-

res d'ellipticité et d'étalement du compensateur avec le même dispositif.

B. MESURES PHOTOGRAPHIQUES DANS L'ULTRA-VIOLET. — On n'a fait jusqu'à présent qu'un petit nombre de mesures de dichroïsme circulaire dans l'ultra-violet. Plus généralement, les appareils de mesures d'ellipticité dans cette région du spectre sont peu nombreux. Szivessy et Munster (9) utilisent un dispositif à pénombre avec des prismes de Foucault et un compensateur de Bravais en quartz à retard variable employé comme quart d'onde. Chaumont (1) a insisté sur les difficultés que présente la réalisation pratique d'un tel compensateur. Plus récemment, Szivessy, Dierkesman et Munster (10) réalisent un compensateur en superposant une lame de quartz parallèle à une lame de SiO_2 fondue et comprimée à volonté qui ne couvre que la moitié du champ.

Bruhat et Thouvenin (11) réalisent une lame biréfringente à retard réglable en superposant deux lames de quartz perpendiculaire d'égale épaisseur, l'une droite et l'autre gauche, disposées obliquement sur le faisceau lumineux. En faisant varier l'incidence, on peut rendre ce système quart d'onde pour les diverses radiations comprises entre 2 500 et 6 000 Å.

Kuhn et Braun (12) ont décrit un dispositif de mesure qui a seul été utilisé jusqu'ici pour la mesure du dichroïsme circulaire (13), et dont voici le principe : le polariseur à pénombres est constitué par un prisme de Rochon coupé longitudinalement en deux moitiés dont les sections principales font un petit angle comme dans le polariseur de Cornu (14). Soient R_1 et R_2 (figure 6 a) les points de l'équateur qui représentent sur la sphère de Poincaré les deux vibrations rectilignes données par le polariseur à pénombres. A la suite de celui-ci est placé un parallélépipède de Fresnel de silice fondue, dont la direction avancée est représentée par le point F, et qui joue le rôle d'une lame quart d'onde dans un domaine étendue de radiations. Les vibrations rectilignes R_1 et R_2

sont transformées par le parallélépipède en deux vibrations elliptiques E_1 et E_2 de même ellipticité de sens inverses et situées sur le même méridien. L'analyseur A a une position théoriquement quelconque. Le faisceau de lumière complexe est enfin reçu sur un spectrographe qui fournit deux spectres juxtaposés correspondant aux deux vibrations du faisceau.

Au zéro, les points R_1 et R_2 , et par suite les points E_1 et E_2 sont placés symétriquement de part et d'autre du point F (fig. a) ; pour toutes les longueurs d'onde : $\widehat{FE_1} = \widehat{FE_2}$. On

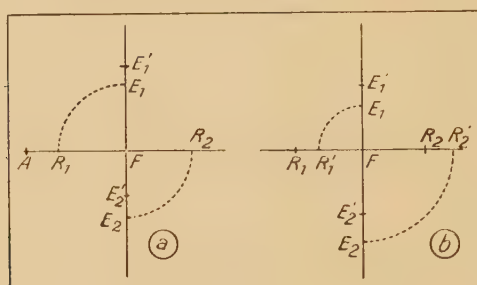


Fig. 6.

introduit alors la substance entre F et A. Si elle possède un dichroïsme circulaire δ pour une certaine radiation, les points E_1 et E_2 viennent respectivement en E_1' et E_2' de façon que $\widehat{E_1E_1'} = \widehat{E_2E_2'} = 2\delta$. On a $\widehat{AE_1'} \neq \widehat{AE_2'}$ et pour cette radiation le noircissement n'est plus le même dans les deux parties du spectre. Pour rétablir l'égalité, c'est-à-dire $\widehat{AE_1'} = \widehat{AE_2'}$, on voit (fig. b) qu'il suffit de tourner le polariseur à pénombres d'un angle τ tel que $R_1R_1' = R_2R_2' = 2\tau = 2\delta$.

On donne successivement à τ diverses valeurs et on cherche dans les spectres correspondants les longueurs d'onde de même noircissement. L'appareil possède un angle de pénombre fixe. La rotation α produite par la substance dichroïque n'est pas compensée. Cela n'importe pas si le

parallélépipède est exactement quart d'onde ; sinon, on calcule une correction approximative faible.

J'ai cherché à réaliser un dispositif de mesure du dichroïsme circulaire dans le proche ultra-violet au moyen d'un compensateur très simple.

La méthode est dérivée de celle de Brace ; en voici le principe : on utilise un système de plages *équilibré*, formé

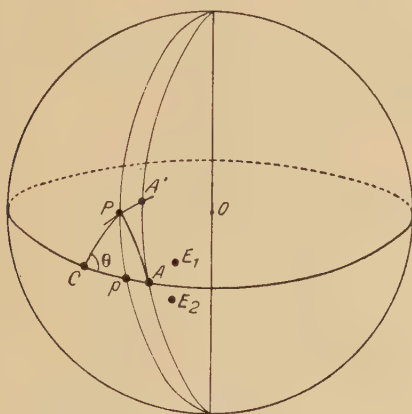


Fig. 7.

d'un prisme analyseur et d'une bilame cristalline dont on verra plus loin la réalisation. Soit A (fig. 7) la vibration rectiligne définie par le prisme analyseur. Le système de plages définit deux vibrations faiblement elliptiques E_1 et E_2 , portées par un même méridien et symétriques par rapport à l'équateur. Si on interpose le compensateur formé par une lame cristalline de faible retard θ , l'égalité des plages ne subsiste que si l'une de ses lignes neutres, la direction avancée par exemple, vient en A. Si maintenant le faisceau traverse un système qui lui donne une faible ellipticité δ , A vient en A' ($AA' = 2\delta$), et l'égalité des plages est rompue. On peut la rétablir en tournant d'un angle i ($AC = 2i$) le

compensateur dont la direction avancée vient en C. Le rôle du compensateur est alors de ramener en A, sur l'équateur, un point P situé sur le grand cercle passant par A' et très voisin de A'. Soit p le point de rencontre (très voisin de A) du méridien de P avec l'équateur. La considération du triangle sphérique CpP rectangle en P donne :

$$\sin 2\delta = \sin \widehat{Cp} \cdot \sin \widehat{Pp}.$$

Si l'on suppose $\widehat{Cp} = \widehat{CA}$ et $\widehat{Pp} = \widehat{A'A}$ (ce qui revient à supposer δ petit et à négliger les termes en θ^2) on retrouve la relation approchée de Brace :

$$\sin 2\delta = \sin 2i \sin \theta \quad (a)$$

Le sens de parcours de l'ellipse étudiée est donné par la même règle que l'on a établie page 17 pour la méthode de mesures visuelle.

Si à l'ellipticité δ se superpose une faible rotation α , le point A' se déplace sur un parallèle, et vient sur un méridien qui fait avec le méridien de A l'angle 2α . Or, comme la formule (a) suppose que le point P est sur le parallèle de A' et non sur son grand cercle, on voit que cette formule reste encore valable pour de petites valeurs de α .

Réalisation expérimentale. Dans la figure 9, S est l'image sur une fente large d'une source de lumière complexe riche en ultra-violet (lampe à hydrogène ou arc en fer). La lentille L en quartz-fluorine donne un faisceau de lumière parallèle. Le polariseur est un prisme de Glan en spath dont les deux parties sont unies par une couche d'eau ; l'analyseur est un prisme de Glazebrook collé à la glycérine. Une lentille de quartz projette l'image du système de plages sur la fente d'un spectrographe à optique de quartz.

Le système de pénombres et le compensateur sont en mica. Il est facile de les construire au laboratoire, comme je l'ai fait. Mais les diverses espèces de mica sont pour la plupart

absorbantes dans l'ultra-violet, ce qui empêche d'employer cette méthode avec des longueurs d'onde très courtes, Le mica que j'ai utilisé permet, sous l'épaisseur employée, d'étendre les mesures jusque vers $2800 \text{ \AA}$.

La lame à pénombres est du modèle décrit par Perucca (15). On choisit une lame de mica clivée d'épaisseur bien uniforme et faible (le retard de la lame utilisée est environ $\frac{\lambda}{25}$ pour $\lambda = 5461 \text{ \AA}$). Dans cette lame, on tranche un bord rectiligne ABC d'orientation quelconque (fig. 8) ; puis on coupe la lame en deux suivant une direction BD perpendiculaire à la

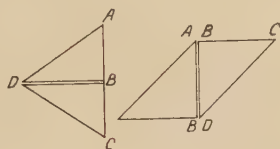


Fig. 8.

précédente ; enfin on fait tourner de 90° dans son plan l'une des moitiés et on juxtapose deux bords rectilignes. Les deux parties de la bilame ainsi formée ont leurs lignes neutres croisées.

Les avantages de ce modèle de bilame sont les suivants : d'abord lorsqu'on l'associe à un prisme analyseur, elle constitue un système de plages équilibré, dont on fait aisément varier l'angle de pénombre en tournant la bilame dans son plan. Les épaisseurs de mica traversées par le faisceau sont les mêmes dans les deux plages, ce qu'il est important de réaliser, puisque le mica n'est pas très transparent. La minceur de la lame diminue par ailleurs l'absorption qu'elle exerce en même temps que l'erreur qui provient d'un défaut d'exactitude dans le croisement des lignes neutres (15). Enfin la taille de la lame n'est pas difficile à effectuer.

Étalonnage du compensateur. — Le compensateur est formé par une lame mince et uniforme du même mica. Il faut connaître pour chaque longueur d'onde le retard θ qu'il introduit, c'est-à-dire la dispersion de biréfringence du mica.

On trouve dans la littérature la détermination des indices principaux de nombreuses espèces de mica. Ces mesures ont le plus souvent pour but la comparaison des diverses espèces minérologiques et ont été faites pour la raie D. Les études de dispersion dans le visible sont rares (16). Il n'en existe pas à ma connaissance dans l'ultra-violet.

Les méthodes suivies par M. Sève (17) dans ses recherches sur les propriétés optiques des cristaux dans l'ultra-violet nécessitent des épaisseurs importantes de substance. Elles sont inapplicables au mica que j'ai étudié, à cause de l'absorption ; une lame d'épaisseur voisine de $30\ \mu$, qui est quart d'onde pour le rouge, absorbe les radiations au-dessous de $2800\ \text{\AA}$ environ. Il a donc fallu utiliser des méthodes qui puissent s'appliquer à des lames assez minces, c'est-à-dire à des biréfringences assez faibles. Après avoir préparé un grand nombre de lames de clivage du mica dont je disposais (mica rubis des Indes), et dont les plus épaisses étaient demi-onde pour le bleu, l'étude de la dispersion de biréfringence a été faite de la façon suivante :

a) Pour les radiations visibles du mercure $5461\ \text{\AA}$ et $4358\ \text{\AA}$, on a mesuré directement par la méthode de Chauvin les ellipticités φ_{5461} et φ_{4358} données par toutes ces lames, en utilisant comme compensateurs des lames quart d'onde exactes pour ces radiations. La rotation de l'analyseur à pénombres donne directement l'angle $\frac{\varphi}{2}$. On a également mesuré les retards Φ_{5461} et Φ_{4358} du compensateur destiné aux mesures dans l'ultra-violet. On a trouvé : $\Phi_{5461} = 6^{\circ}18$ et $\Phi_{4358} = 7^{\circ}75$.

b) Pour d'autres radiations visibles et ultra-violettes, on a déterminé la longueur d'onde λ pour laquelle une lame donnée est demi-onde. Pour cela, on pointe la cannelure de Fizeau et Foucault que donne cette lame dans le spectre quand on la place entre deux prismes de Glazebrook, ses lignes neutres étant à 45° des sections principales parallèles des prismes. Pour ces radiations $\lambda, \lambda', \dots \lambda^n$, la différence de phase introduite par les lames est 180° et celle introduite par le compensateur :

$$\Phi_\lambda = \Phi_{5461} \times \frac{180}{\varphi_{5461}} \quad \Phi_{\lambda'} = \Phi_{5461} \times \frac{180}{\varphi'_{5461}} \dots$$

$$\Phi_{\lambda^n} = \Phi_{5461} \times \frac{180}{\varphi^n_{5461}} .$$

c) Pour les radiations ultra-violettes qu'une lame demi-onde absorbe trop, on a utilisé une méthode de superposition dont le principe est le suivant : on commence par déterminer la position des cannelures de Fizeau et Foucault données, entre nicols croisés par exemple, par une lame de quartz parallèle. Soit Λ la position de la cannelure d'ordre m . Puis on superpose à cette lame une lame de mica d'épaisseur bien inférieure à celle d'une lame d'onde, les lignes neutres du quartz et du mica étant parallèles ou croisées. La cannelure d'ordre m vient en Λ' . Les données sur la dispersion de biréfringence du quartz qui est bien connue permettent de calculer le retard φ_q de la lame de quartz pour la radiation Λ' . On a pour cette longueur d'onde :

$$m \times 180 = \varphi_q \pm \varphi_m$$

φ_m étant le retard dû au mica. Le signe $+$ ou $-$ selon que les lignes neutres des deux lames sont parallèles ou croisées. D'où φ_m . La lame de quartz utilisée donnait entre nicols parallèles deux cannelures $m = 3$, $\Lambda = 403 \text{ m}\mu$ et $m = 5$, $\Lambda = 270,5 \text{ m}\mu$; entre nicols croisés une cannelure $m = 4$, $\Lambda = 319 \text{ m}\mu$.

L'étude des cannelures dans l'ultra-violet se fait avec l'appareil suivant (fig. 9).

La source S est une lampe à hydrogène de Chalonge et Lambrey donnant un spectre continu. La lentille de quartz L_1 projette l'image de la partie capillaire de la lampe sur la fente F_1 (largeur 1 mm., hauteur 3 mm.) placée au foyer de la lentille quartz-fluorine L_2 . Le faisceau parallèle traverse le polariseur P , la lame de quartz Q et la lame de mica M , enfin l'analyseur A . La lentille L_3 identique à L_2 donne une image de F_1 sur la fente F_2 d'un grand spectrographe de Hilger. Chaque spectre de l'hydrogène est encadré par deux spectres



Fig. 9.

du fer que l'on obtient en projetant l'image d'un arc sur F_2 au moyen du prisme de quartz amovible p .

Le polariseur est orienté de façon à fournir une vibration perpendiculaire à l'arête du prisme du spectrographe, c'est-à-dire horizontale. Les lames Q et M sont disposées normalement au faisceau et leurs lignes neutres sont à 45° de l'horizontale. Dans ces conditions, les lames de mica donnent des cannelures bien parallèles aux raies du spectre. En effet, dans ce cas les lignes d'égal retard sont orientées selon la plus grande longueur de F_1 .

Le temps de pose est compris entre 1 heure et 2 heures. Dans le cas de lames d'une demi-onde, la cannelure unique se présente sur le cliché sous la forme d'une bande floue dans laquelle l'œil aperçoit mal la place de l'extinction. On explore cette région du cliché au moyen du microphotomètre de Lambert et Chalonge. On obtient une courbe (fig. 10)

dont on détermine graphiquement le sommet ⁽¹⁾. On détermine ensuite à l'aide d'une machine à diviser et du spectre de référence la longueur d'onde de ce sommet.

Le résultat est le suivant : dans le domaine de radiations exploré, entre 5500 et 2700 Å, la courbe qui représente le retard Φ du compensateur utilisé en fonction de l'inverse de la longueur d'onde est une droite. La relation :

$$\Phi = \frac{2\pi e(n' - n)}{\lambda}$$

montre que la différence $(n' - n)$ est constante.



Fig. 10.

Si dans les mesures précédentes on utilise des lames de mica nues, on est gêné par la présence dans le spectre de fines cannelures qui proviennent de l'interférence des rayons réfléchis sur les deux faces de la lame cristalline mince. On fait disparaître ces cannelures en collant la lame à la glycérine entre deux lames minces de verre Hélios (plus transparent que le mica) exemptes de trempe (18). Cela accroît également la rigidité des lames.

(1) Pour plus de détails, voir : J.-P. MATHIEU. *Bull. Soc. Fr. Minéralogie*, 57 (1934).

Pour la mesure du retard des lames pour $\lambda = 5461$, on ne pouvait songer à monter chaque fois une cuve de Chaumont, vu le grand nombre des lames étudiées. Les mesures ont été faites sur les lames collées comme précédemment.

On a également collé de façon définitive entre deux lames de verre « Helios » au moyen de glycérine la bilame et le compensateur destinés aux mesures faites en lumière complexe. Dans ces conditions, Chaumont (19) a montré que les faisceaux réfléchis plusieurs fois sur les faces de la bilame ont un rôle peu important, et que l'erreur provenant de la lumière réfléchie sur les faces du compensateur est de l'ordre de $1/100^e$ de l'ellipticité mesurée.

Technique des mesures. — Le compensateur étant ainsi étalonné, la mesure du dichroïsme se fait de la manière suivante. On règle l'analyseur et le polariseur à l'extinction. On met en place la bilame à pénombres, puis le compensateur et on rétablit l'extinction. La position du compensateur est alors le zéro : on le vérifie par photographie, après avoir fait tourner la bilame dans son plan d'un angle qui définit l'angle de pénombre utilisé (de 10^0 à 15^0 selon les cas). On interpose le système à étudier, et on fait une série de photographies en donnant chaque fois au compensateur un nouvel azimut. On cherche ensuite dans chacun des spectres obtenus les régions où le noircissement est égal dans les deux moitiés que sépare l'image fine de la ligne de coupure de la bilame. Cette recherche se fait en examinant successivement les diverses parties d'un même spectre avec une loupe peu grossissante. Le noircissement ne doit être ni trop faible, ni trop fort. Pour le rendre convenable, on agit sur le temps de pose. Le plus souvent, la lampe à hydrogène s'est montrée d'un éclat insuffisant ; avec l'arc au fer, le temps de pose est compris entre 5 minutes et 20 minutes. Dans le cas d'un spectre de raies comme celui du fer, il n'y a pas intérêt à prendre fine la fente F' du spectrographe, car la comparai-

son des noircissements se fait mieux sur l'image d'une raie un peu large. Le plus souvent, à cause de l'absorption dans les régions où se montrent le dichroïsme circulaire, seules les raies intenses de la source se voient : leur nombre, dans le cas de l'arc au fer, est largement suffisant pour que les points expérimentaux soient assez rapprochés.

Précision des mesures. — L'expérience montre que dans des conditions de noircissement convenables pour l'appréciation des contrastes, on ne gagne rien à donner au compensateur des azimuts successifs différents de quantités inférieures à $0^{\circ}15$. Avec le compensateur utilisé, on voit que l'incertitude sur les mesures aux environs de $3500 \text{ \AA}$ est voisine de $0^{\circ}03$. Comme l'incertitude sur la position de zéro du compensateur est du même ordre, on voit que les valeurs de δ sont affectées d'une erreur absolue de l'ordre de $0^{\circ}05$.

Les conditions des mesures de MM. Kuhn et Braun sont assez voisines des précédentes (emploi de lumière blanche, examen de deux spectres contigus); le fait que le compensateur est un parallélépipède au lieu d'une lame de retard beaucoup inférieur n'intervient pas dans la précision des mesures (20). Les auteurs estiment que les valeurs de δ sont connues à $0^{\circ}03$ environ.

Les conditions d'observation sont très différentes dans les méthodes de Szivessy (9, 10), où l'on éclaire en lumière monochromatique deux plages analogues à celles d'un polarimètre ordinaire. Les mesures faites dans le spectre visible sur des lames cristallines bien transparentes conduisent les auteurs à admettre qu'il leur est possible d'estimer un angle δ de $2 \times 10^{-5} \times 2\pi$ ($0^{\circ}007$) avec une précision relative de 1 0/0. La précision indiquée est très supérieure à celle qu'on attribue communément, dans des conditions analogues, aux méthodes du quart d'onde et de Brace. On ne peut guère espérer l'obtenir qu'en prenant d'abord la moyenne d'un grand nombre de mesures, puis en employant des pla-

ges étendues, homogènes, et séparées par une ligne très fine, en supprimant toute trace de lumière parasite, et en utilisant une source d'un éclat exceptionnel. Mais quand il s'agit — comme dans notre cas — de mesures sur des corps absorbants, la précision est certainement inférieure à celle qu'admet M. Szivessy.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE PREMIER

1. CHAUMONT (L.). — *Annales de Physique*, 4 (1915), p. 61 ; 5 (1916), p. 17.
2. BRUHAT (G.). — *Annales de Physique*, 13 (1920), p. 39.
3. CHAUVIN. — *Journ. Phys.*, 2 (1890), p. 21.
4. BRUHAT (G.). — *Traité de Polarimétrie*, Paris (1930), p. 181.
5. CHAUMONT (L.). — *Loc. cit.* ; RABINOVITCH (J.). — *C. R.*, 186 (1928), p. 1432.
6. BRACE. — *Phys. Rev.*, 18 (1904), p. 70 ; 19 (1904), p. 218.
7. MAC DOWELL. — *Phys. Rev.*, 20 (1905), p. 163 ; OLMSTEAD. — *Phys. Rev.*, 35 (1912) p. 31 ; WEDENEWA. — *Ann. der Phys.*, 72 (1923), p. 122.
8. MATHIEU (J.-P.). — *C. R.*, 192 (1931), p. 156 ; *Journal de Physique*, 7 (1931), p. 189.
9. SZIVESSY (G.) et MÜNSTER (C.). — *Zs. f. Physik*, 53 (1929), p. 13.
10. SZIVESSY (G.), DIERKESMANN (A.) et MÜNSTER (C.). — *Zs. f. Physik.*, 82 (1933), p. 279.
11. BRUHAT (G.) et THOUVENIN. — *Journ. Phys.*, 3 (1932), p. 1.
12. KUHN (W.) et BRAUN (E.). — *Zs. f. Physik Chemie*, B. 8 (1930), p. 445.
13. KUHN (W.). — *Zs. f. physik Chemie : passim* depuis 1930 ; LOWRY (T. M.). — *Phil. Trans. Royal Soc.*, A 232 (1933), p. 117.
14. CORNU. — *Bull. Soc. Chim.*, 14 (1870), p. 140.
15. PERUCCA (E.). — *Nuovo Cimento*, 6 (1913), p. 179.
16. COTTON (A.) et MOUTON (H.). — *Ann. de Chimie et Phys.*, 20 (1910), p. 275.
17. SÈVE (P.). — *Journ. Phys.*, 5 (1924), p. 249 ; *Ann. de Phys.*, 17 (1932), p. 137.
18. CHAUMONT (L.). — *Ann. de Phys.*, 4 (1915), p. 194.
19. CHAUMONT (L.). — *Ann. de Phys.*, 4 (1915), p. 202.
20. COTTON (A.). — *Notice sur ses Travaux scientifiques*, p. 77.

CHAPITRE II

Autres mesures physiques.

Je donnerai brièvement dans ce chapitre quelques indications sur la mesure de grandeurs physiques que j'ai étudiées. Les méthodes et les précautions à prendre dans leur emploi courant sont d'ailleurs classiques et je les ai appliquées sans modification.

Mesures de pH : (1). — Elles ont toujours été faites électrométriquement, par la méthode d'opposition, en utilisant un potentiomètre à fil et un galvanomètre. L'électrode employée était parfois l'électrode à quinhidrone dans son domaine de validité et le plus souvent l'électrode à hydrogène, formée par une lame de Pt platiné (ou par plusieurs lames pour le contrôle) contenue dans un vase du modèle de Sørensen. Pour les titrages électrométriques, on utilisait une électrode en cloche de Hildebrand. L'hydrogène est pris à des bouteilles commerciales ou préparé par $\text{Zn} + \text{HCl}$, et purifié. L'électrode de référence est une électrode au calomel et à KCl N ou saturé. La précision des mesures varie, avec les solutions étudiées de 0,5 à 2 millivolts ; on n'utilise pas toute la sensibilité des appareils de mesure.

On calcule le pH, à partir de la f. é. m. E mesurée en millivolts et de la f. é. m. e de l'électrode au calomel à la température T , par la formule :

$$\text{pH} = \frac{E - e}{0,198 T}$$

Mesures de conductivité. — On a utilisé la méthode de Kohlrausch, avec un pont à fil, une bobine de Rumkhorff

comme source, et un téléphone comme instrument de zéro. Les vases employés sont du modèle de Dutoit, avec des électrodes de Pt platiné verticales ou horizontales. On mesure la résistance R' qu'ils possèdent lorsqu'ils sont remplis de $\text{KCl } \frac{M}{10}$ dont la conductivité spécifique (en mhos/cm.) est χ' . Si leur résistance est R lorsqu'on les remplit du liquide étudié, la conductivité spécifique χ de ce liquide est donnée par la formule :

$$\chi = \frac{R'\chi'}{R} .$$

Comme on n'a guère fait que des titrages par conductivité et non des mesures absolues, il suffit de maintenir la température constante à 0°5 près.

Transport électrique des ions. — Les solutions d'électrolytes colorés qu'on a le plus souvent étudiées se prêtent bien à la détermination du mouvement des ions sous l'influence d'un champ électrique par la méthode du déplacement des surfaces de séparation. Faute de données suffisantes (nature des ions, concentrations) nécessaires pour réaliser des solutions « indicatrices » correctes, on n'a pas appliqué la méthode à la mesure du nombre de transport (2). Mais la seule détermination du sens de déplacement des ions fournit souvent des renseignements utiles. L'appareil utilisé est celui qu'emploie Michaëlis dans l'étude de l'électrophorèse (3). La solution étudiée est surmontée dans chaque branche du tube en U d'une solution diluée de KCl dans laquelle plongent les électrodes impolarisables.

Mesures d'absorption lumineuse. — Les mesures oculaires ont été faites au moyen d'un spectrophotomètre à glazebrooks de Yvon (4), muni d'un monochromateur qui sépare d'étroites portions d'un spectre continu. L'affaiblissement du faisceau est obtenue sur une partie par la substance, sur

l'autre par les prismes dont les sections principales font entre elles un angle α lorsque l'égalité est réalisée. Le coefficient d'absorption moléculaire k de la solution absorbante de concentration c (mol. gr. par litre) et d'épaisseur l en centimètres est défini par la relation :

$$I = I_0 10^{-kcl}$$

On le calcule par la formule : $k = \frac{2 \log. \sin \alpha}{cl}$

L'erreur relative commise sur k varie de 2 à 5 o/o selon les cas.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

1. W. M. CLARK. — *The determination of hydrogen ions* (Williams and Wilkins).
 2. MAC INNES et BRIGHTON. — *Journ. Amer. Chem. Soc.* **47** (1925), p. 994.
 3. L. MICHAËLIS. — *Manuel de techniques de physico-chimie*. Paris 1925, p. 131.
 4. YVON. — *Revue d'optique*, **1** (1922), p. 499.
-

CHAPITRE III

Les composés de l'acide tartrique et du chrome trivalent.

Historique. — Des solutions contenant divers composés d'acide tartrique et de chrome ont été obtenues depuis longtemps par des préparations variées.

A) En milieu acide, dissolution de l'hydroxyde chromique dans une solution d'acide tartrique (1); réduction de l'acide chromique ou d'un bichromate par l'acide tartrique (2)

B) En milieu neutre ou alcalin, mélanges de solutions de sels chromiques et de tartrates alcalins (2); dissolution de l'hydroxyde chromique dans des solutions de tartrates neutres ou de bitartrates (3); réduction d'un bichromate par un tartrate alcalin (4).

Tous les auteurs n'ont décrit que des produits amorphes, et des solutions où le chrome est plus ou moins dissimulé. Seul Baudran (5) a signalé sans grands détails expérimentaux l'isolement de plusieurs tartrates bien cristallisés d'éléments trivalents et en particulier de chrome. Les recherches plus récentes n'ont pas confirmé les résultats de Baudran, et son travail a été l'objet de diverses critiques (6). Je n'ai pas réussi à reproduire les composés du chrome qui y sont décrits.

Ces solutions incristallisables de tartrates chromiques présentent d'autre part, des propriétés optiques remarquables. M. Cotton y découvrit le dichroïsme circulaire (4). Après lui, plusieurs auteurs (7) ont étudié l'activité optique de solutions préparées par les méthodes indiquées plus haut. La

variété des courbes de dispersion rotatoire que l'on observe montre que divers composés doivent être contenus dans ces solutions.

Je me suis proposé d'étudier les solutions précédentes au moyen de diverses méthodes physico-chimiques, pour en obtenir des renseignements sur le nombre, la nature et la constitution des composés définis qui peuvent y être contenus.

Préparation des solutions. — Pour faire une étude comparée des résultats variés obtenus par les auteurs, j'ai dû utiliser les divers procédés de préparation indiqués plus haut. Mais pour obtenir des solutions de composition bien connue j'ai autant que possible renoncé aux préparations par réduction des chromates au moyen de tartrates. La réaction est en effet compliquée : une partie de l'acide tartrique est oxydée en CO_2 , acide oxalique, acide formique et sels alcalins de ces acides.

Le plus souvent je suis parti de solutions obtenues en dissolvant de l'hydroxyde de chrome dans une solution aqueuse d'acide tartrique.

Cette dissolution se fait difficilement si l'hydroxyde a été précipité à chaud, ou s'il a vieilli ; l'hydroxyde du commerce est presque insoluble. Il convient donc de précipiter à froid par l'ammoniaque un volume mesuré d'une solution titrée de chlorure chromique violet. Le précipité est lavé sur un filtre avec de l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage soient neutres au tournesol, puis dissous en le broyant dans un volume connu d'une solution titrée d'acide tartrique. Pour faciliter la dissolution, on peut faire digérer le mélange vers 50°C . ; mais, pour des raisons que l'on comprendra plus loin, j'ai le plus souvent opéré à froid. L'hydroxyde est lavé à l'eau glacée et dissous dans l'acide préalablement refroidi vers 0°C . La solution est amenée à un volume connu par addition d'eau froide.

Si l'on examine les solutions *aussitôt* après leur préparation, on constate que le composé chromique qu'elles renferment est un sel normal, comme le montre l'examen suivant d'un certain nombre de leurs propriétés :

L'addition d'ammoniaque précipite tout l'hydroxyde dissous, ce qu'on vérifie par pesée du précipité à l'état de Cr^2O^3 .

Le transport de l'ion coloré dans un champ électrique se fait vers la cathode.

L'étude du pH de solutions contenant dans un même volume des quantités égales d'acide tartrique et des poids croissants d'hydroxyde chromique permet de tracer la courbe de saturation qui représente le pH en fonction du rapport

$$\frac{\text{at. Cr}}{\text{mol. TH}^2}$$

Le tableau 1 donne les moyennes de 4 séries de mesures faites sur des solutions 0,075 M en acide tartrique (*).

Tableau I :

$\frac{\text{Cr}}{\text{TH}^2}$:	0	0,025	0,05	0,075	0,10	0,125	0,15	0,20	0,25	0,30
pH :	1,95	2,13	2,26	2,31	2,38	2,47	2,53	2,68	2,81	2,99
$\frac{\text{Cr}}{\text{TH}^2}$:	0,35	0,375	0,40	0,425	0,45	0,475	0,55	0,58	0,62	0,65
pH :	3,07	3,21	3,26	3,30	3,37	3,43	3,65	3,73	3,80	3,89

La courbe est régulière comme la courbe de neutralisation de l'acide tartrique par une base alcaline. Mais le pH est encore faible près de la saturation théorique $\left(\frac{\text{Cr}}{\text{TH}^2} = \frac{2}{3} \right)$: le sel chromique est donc fortement hydrolysé.

C'est à cette hydrolyse que l'on doit sans doute attribuer le fait que la couleur des solutions qui est bleu violacé pour

(*) Les mesures au-dessus de $\text{pH} = 3,4$ sont moins aisément reproductibles que pour les faibles pH. CUPR (V.) et VIKTORIN (O.) (*Zs. f. anorg. Ch.*, **198** (1931), 363) ont fait des remarques analogues sur des solutions de sels inorganiques de métaux lourds.

des proportions $\frac{Cr}{TH^2}$ inférieures à 0,5 environ devient verte pour les teneurs en chrome les plus élevées.

Malgré que toutes ces solutions colorées absorbent la lumière dans le spectre visible, leur dispersion rotatoire est normale. Elles ne présentent de dichroïsme circulaire pour aucune radiation visible. Si l'on suit les variations du pouvoir rotatoire pour une radiation en fonction du rapport $\frac{Cr}{TH^2}$, on obtient une courbe régulièrement ascendante. Le tableau II se rapporte à des solutions 0,075 M en acide tartrique, pour $\lambda = 546 m\mu$.

Tableau II :

$\frac{Cr}{TH^2}$:	0	0,05	0,10	0,15	0,175	0,21	0,25	0,275	0,30
α^0 :	0,22	0,24	0,26	0,32	0,34	0,385	0,42	0,45	0,46

L'ensemble des expériences rapportées conduit à admettre la présence dans les solutions fraîchement préparées d'un tartrate de chrome de couleur bleue qui présente tous les caractères d'un sel normalement ionisé. J'ai essayé d'isoler ce composé dont l'existence n'a pas été signalée. L'addition d'alcool aux solutions provoque la formation d'une émulsion qui se rassemble en un liquide bleu qui ne cristallise pas. L'évaporation des solutions ne produit que des masses amorphes bleues déliquescentes ; cette opération doit être conduite aussi rapidement que possible et à basse température, car les solutions subissent avec le temps des transformations que l'on va étudier.

La formation des complexes chromitartriques. — Si l'on abandonne à elles-mêmes les solutions précédentes, leur couleur devient peu à peu violet foncé. Ce résultat s'obtient beaucoup plus rapidement sous l'action de la chaleur, et en quelques minutes à l'ébullition. Si l'on dissout à chaud

l'hydroxyde de chrome dans l'acide tartrique, ou si l'on réduit l'acide chromique par l'acide tartrique (réaction exothermique), on obtient d'emblée des solutions violettes ; la facilité avec laquelle elles se forment explique qu'elles aient seules été considérées par les auteurs.

La transformation que l'on vient de signaler s'accomplit en plusieurs semaines à la température du laboratoire, de sorte que l'on peut étudier la variation progressive des propriétés des solutions qui accompagne le changement de coloration. On prévoit que ce changement est l'indice d'une réaction chimique dont la vitesse est beaucoup accrue par une élévation de température.

A mesure que les solutions évoluent, le chrome qu'elles contiennent n'est plus précipité par les bases que dans une proportion de plus en plus faible. Finalement on n'obtient plus aucun précipité par l'ammoniaque ou les alcalis.

Le transport des ions colorés dans un champ électrique se fait à la fois vers l'anode et vers la cathode, puis vers l'anode seulement.

La transformation observée consiste donc essentiellement en une dissimulation du chrome à ses réactifs et en la formation d'un anion qui contient tout le chrome dissous.

Le pH des solutions subit une diminution régulière pendant leur transformation. Le tableau III donne deux exemples de cette évolution, vers $18^{\circ}C$, sur deux solutions $0,075 M$ en acide tartrique, le rapport $\frac{Cr}{TH^2}$ étant $0,175$ pour la solution A et $0,47$ pour la solution B.

TABLEAU III

temps en heures	0,1	1	5	15	20	40	45	70	120	145	190
A	2,58	2,57	»	2,50	»	2,45	»	2,35	»	2,35	2,32
B	3,40	»	3,34	»	3,15	»	2,875	2,70	2,56	2,52	2,50

Finalement, après 8 mois, voici le pH limite des solutions observées, toutes 0,075 M en TH^2 :

$\frac{Cr}{TH^2}$:	0,10	0,175	0,245	0,315	0,38	0,47	0,55	0,63
pH :	2,08	2,11	2,14	2,17	2,19	2,23	2,25	2,31

A la température ordinaire, la conductivité des solutions décroît régulièrement de $1/5$ environ de sa valeur initiale.

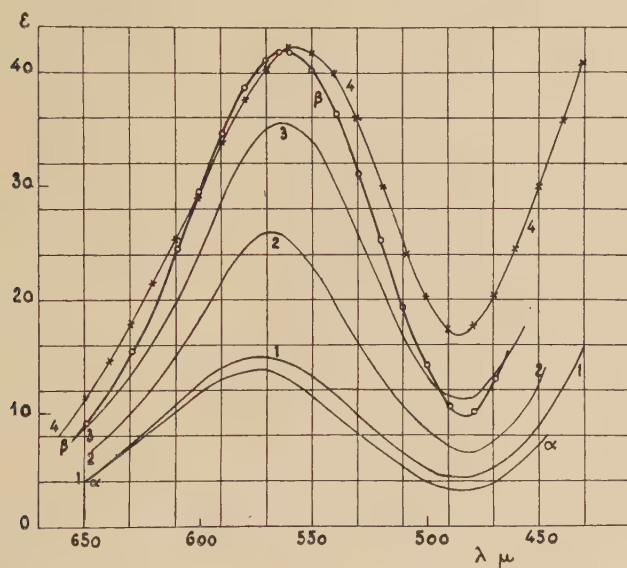


Fig. 11.

Le changement de couleur des solutions s'accompagne d'une modification de leur spectre d'absorption. La figure 11 montre le résultat des mesures du coefficient d'extinction moléculaire k au cours de la transformation d'une solution dont la concentration c en chrome est égale à 0,0277 at. gr. par litre ($TH^2 = 0,075$ M) ⁽¹⁾. La courbe 1 se rapporte à la

(1) La variation de k oblige à prendre dans les diverses séries de mesures différentes valeurs pour l , comprises entre 7 cm. 036 et 1 cm. 005.

solution étudiée 30 minutes après sa préparation à froid ; la courbe 2 après 2 jours d'abandon à la température ambiante ; la courbe 3 après une semaine dans les mêmes conditions ; la courbe 4 après chauffage de 2 heures à 50° C. et repos pendant 1 mois : l'évolution de cette dernière solution est achevée et le chrome est entièrement contenu dans l'anion complexe.

L'absorption de cet anion diffère de celle du tartrate chromique : 1° Par la position du maximum d'absorption, qui se produit pour $\lambda = 560 \text{ m}\mu$ au lieu de $\lambda = 575 \text{ m}\mu$; 2° Par la grandeur de ϵ qui est, à l'endroit du maximum, environ trois fois plus forte à la fin de la transformation qu'au début. Les courbes 2 et 3 s'intercalent régulièrement entre 1 et 4.

On a comparé les résultats obtenus à ceux de l'absorption de deux autres composés du chrome : le chlorure hexaquo-chromique et l'acide chromitrioxalique. Sur la figure 11, la courbe α donne, d'après Bjerrum (8), les valeurs de ϵ pour une solution de $[\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^6]\text{Cl}^3$, $c = 0,05$. La courbe β représente l'absorption d'une solution préparée en réduisant une solution titrée d'acide chromique par un excès d'acide oxalique, la concentration en chrome étant $c = 0,048$.

La ressemblance de la courbe α et de la courbe 1 est évidente (1). Ces deux courbes manifestent simplement l'absorption due à l'ion $[\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^6]^{+++}$. Les courbes β et 4 ont également, au moins pour la bande située dans le jaune-vert, une allure très analogue. Or la structure du composé oxalique est connue. Bien que l'acide chromitrioxalique n'ait pas été isolé à l'état de cristaux, comme le sont des sels alcalins, il n'est cependant pas douteux que sa formule soit $[\text{Cr}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{H}^3$, les trois groupes oxalos étant liés par valences homopolaires à l'atome de chrome dans l'anion complexe

(1) Le léger accroissement des valeurs de ϵ pour la solution tartrique doit être attribué au fait que cette solution contient déjà une petite quantité du produit final dont la formation est rapide au début de la transformation.

trivalent. Cette influence de la nature des liaisons sur l'absorption se retrouve donc dans le composé tartrique.

Mais les résultats les plus nets concernant la nature et le mécanisme de la transformation des solutions se retirent de l'étude de leur activité optique. On a vu qu'aussitôt préparées, ces solutions présentent une dispersion rotatoire normale ($\frac{\alpha_{546}}{\alpha_{578}}$ compris entre 1,08 et 1,12 selon la concentration en chrome). Elles présentent ensuite une mutarotation

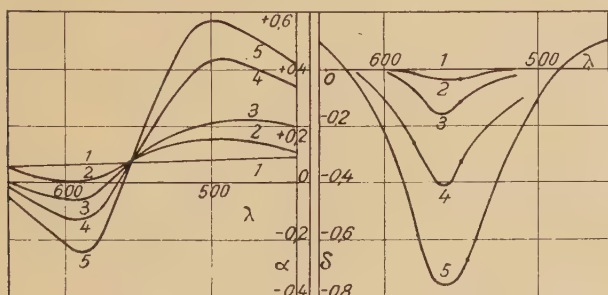


Fig. 12.

importante, comme le montre l'exemple suivant (fig. 12 et tableau IV) qui se rapporte à une solution :

$$\frac{\text{Cr}}{\text{TH}^2} = 0,25 \text{ (TH}^2 = 0,075 \text{ M)},$$

sous une épaisseur de 2 cm.

TABLEAU IV

Temps	10 min.	1 heure	1 jour	2 jours	6 jours	3 mois
α_{553}	+ 0,05	+ 0,05	+ 0,03	- 0,01	- 0,05	- 0,09
α_{578}	+ 0,06	+ 0,05	+ 0,01	- 0,04	- 0,12	- 0,22
α_{546}	+ 0,065	+ 0,06	+ 0,11	+ 0,12	+ 0,14	+ 0,20
α_{486}	+ 0,07	+ 0,10	+ 0,13	+ 0,20	+ 0,43	+ 0,56
α_{4358}	+ 0,08	+ 0,105	+ 0,14	+ 0,21	+ 0,35	+ 0,42
Courbe	1	»	2	3	4	5

La dispersion rotatoire finit par prendre l'allure caractéristique de l'effet Cotton, avec une partie à forte pente dans la région d'absorption.

En même temps le dichroïsme circulaire apparaît dans la même région, comme le montrent le tableau V et la figure 12 ⁽¹⁾ relatifs à la solution précédente.

TABLEAU V

Temps	10 min.	1 jour	2 jours	6 jours	3 mois
δ_{3533}	0	0	0	?	+ 0,07
δ_{5780}	0	— 0,02	— 0,08	— 0,26	— 0,59
δ_{5461}	0	— 0,04	— 0,12	— 0,30	— 0,67
δ_{4158}	0	0	0	+ 0,02	+ 0,10
Courbe	1	2	3	4	5

On peut conclure des nombres précédents que le tartrate de chrome normal ne possède pas l'effet Cotton et que le produit de sa transformation présente le même phénomène à un degré marqué. On a vu que ce produit contient un anion complexe que les mesures d'absorption rapprochent des chromioxalates. Les mesures d'activité optique conduisent aux mêmes analogies.

J'ai étudié la rotation du sel de chrome de l'acide *d*-phénylsuccinique : $\text{COOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5) - \text{COOH}$ ⁽²⁾. Ce composé ne renferme, hors les groupes carboxyles, que des radicaux hydrocarbonés : on prévoit donc difficilement qu'il puisse former des complexes métalliques. Les solutions bleu violacé obtenues en dissolvant de l'hydroxyde de chrome dans une solution aqueuse de cet acide ne présentent pas de dichroïsme circulaire et leur dispersion rotatoire est normale :

λ :	656	578	546	492	436
α° :	+ 0,18	+ 0,31	+ 0,35	+ 0,42	+ 0,56

⁽¹⁾ Les mesures décèlent déjà une dispersion rotatoire légèrement anormale avant que le dichroïsme circulaire soit mesurable avec certitude.

⁽²⁾ Je dois l'échantillon que j'ai utilisé à l'obligeance de Mlle D. Biquard, qui a préparé et étudié ce composé (*Annales de Chimie*, 20 (1933), p. 167).

Le chauffage n'altère ni la couleur ni l'activité optique. Le chrome reste entièrement précipitable par les alcalis.

Tandis que le phénylsuccinate de chrome se rapproche ainsi du tartrate de chrome, la dispersion rotatoire du chromitrioxalate de potassium actif $[\text{Cr}(\text{C}^2\text{O}^4)^3]\text{K}^3$ montre d'après les résultats de M. Jaeger (9) une anomalie très analogue à celle des solutions du complexe tartrique.

Or dans des recherches sur la dispersion rotatoire, Lifschitz (10) a énoncé les règles suivantes : « Les valences principales hétéropolaires ne peuvent entraîner aucun effet Cotton... C'est aux liaisons non ioniques et seulement aux valences principales qu'est due la présence de l'effet Cotton ».

Ici l'activité optique est due aux carbones « asymétriques » du radical tartrique, et c'est à l'atome métallique que revient la bande d'absorption dans le jaune. Si la liaison du chromophore et du groupe actif se fait par valence ionisable, comme dans le phénylsuccinate ou le tartrate de chrome, il n'y a pas de dichroïsme circulaire. Si cette liaison se fait par valences non ionisables, comme dans les chromitrioxalates et le complexe chromitartrique, il apparaît un fort effet Cotton. On suit l'apparition de cet effet à mesure que le changement de nature des forces de valence qui agissent sur le chrome se manifeste par d'autres phénomènes.

Les faits précédents rendent très vraisemblable l'hypothèse que les valeurs du dichroïsme circulaire sont proportionnelles à la concentration du complexe en solution. Cela admis, on peut utiliser les mesures de dichroïsme circulaire à l'étude du mécanisme de la transformation chimique qui se produit dans les solutions considérées.

On peut d'abord chercher s'il se forme une ou plusieurs espèces dichroïques dans la réaction étudiée, en appliquant la règle d'additivité de Biot sous la forme que lui a donné M. Darmois (11). Soit P le poids de substance dichroïque

contenu dans un volume V de solution. Le dichroïsme spécifique de la solution est :

$$[\delta]_{\lambda,t} = \frac{\hat{\sigma} \cdot V}{l \cdot P}$$

pour une radiation λ et à la température t . Portons sur deux axes verticaux OX et $O'X'$ (figure 13) des longueurs proportionnelles aux valeurs $[\delta]$ et $[\delta']$ relatives à deux longueurs d'onde pour une solution donnée. Pour une solution fraîche-

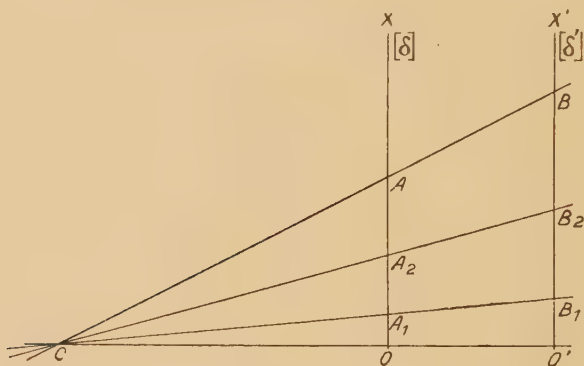


Fig. 13.

ment préparée, ces valeurs sont nulles, car la solution ne contient que le tartrate normal de chrome. Lorsque la transformation est achevée, ces valeurs sont représentées par les segments OA et $O'B$. Les droites AB et OO' se coupent en un point C où doivent concourir les droites A_1B_1 , A_2B_2 ... relatives à des époques diverses de la transformation, si l'on a affaire à des mélanges de tartrate de chrome et d'une seule substance dichroïque. En d'autres termes, on doit vérifier dans ce cas la relation :

$$\frac{OA_1}{OA_2} = \frac{O'B_1}{O'B_2} \quad \text{ou} \quad \frac{[\delta_1]}{[\delta_2]} = \frac{[\delta'_1]}{[\delta'_2]} .$$

Cette relation, si on l'applique, la température restant la même, à des mesures de dichroïsme faites sur deux mélanges à des concentrations et sous des épaisseurs quelconques, devient :

$$\frac{\delta_1 \cdot V}{l \cdot P} \times \frac{l \cdot P}{\delta_2 \cdot V} = \frac{\delta'_1 V'}{l' P'} \times \frac{l' \cdot P'}{\delta'_2 \cdot V'} ,$$

ou :

$$\frac{\delta_1}{\delta_2} = \frac{\delta'_1}{\delta'_2} .$$

Si donc il existe une seule forme dichroïque, le rapport des dichroïsmes circulaires mesurés pour deux radiations doit être le même pour toutes les solutions étudiées, quels que soient le degré de leur transformation (c'est-à-dire leur teneur relative en complexe) et leur concentration totale en chrome ⁽¹⁾.

C'est ce que l'expérience vérifie. Les mesures de dichroïsme ont été faites pour les raies du mercure 5780 Å et 5461 Å. On a calculé les valeurs du rapport $\frac{\delta_{5461}}{\delta_{5781}}$, car ce rapport est trop voisin de 1 pour que la construction graphique soit commode.

Le tableau 6 donne les nombres mesurés au cours de la transformation d'une solution contenant 3 g. 40 d'acide tartrique et 0 g. 287 de chrome dans 250 cm³ $t = 21^0$ C.

(¹) La forme particulièrement simple que prend ici la règle de M. Darmois vient de ce que l'une des deux espèces en solution n'est pas dichroïque. Il est évident que des considérations toutes semblables pourraient s'appliquer à des mesures de rotation, dans des mélanges où une substance active prendrait naissance sous une action dissymétrique, à partir de corps optiquement inactifs. Mais un tel cas, qui constitue une synthèse asymétrique totale, n'a été observé jusqu'ici que très rarement.

TABLEAU VI

δ_{5461} :	0°085	0,255	0,265	0,52	0,60	0,80
δ_{5780} :	0°075	0,235	0,24	0,49	0,53	0,745
$\frac{\delta_{5461}}{\delta_{5780}}$:	1,135	1,09	1,105	1,06	1,13	1,08
δ_{5461} :	1°02	1,05	1,08	1,155	1,185	
δ_{5780} :	0,885	0,91	0,925	1,02	1,05	
$\frac{\delta_{5461}}{\delta_{5780}}$:	1,15	1,155	1,17	1,13	1,13	

Le tableau 7 donne les valeurs du rapport $\frac{\delta_{5461}}{\delta_{5780}}$ calculées pour diverses solutions de concentration variable en chrome et constante en acide tartrique (TH^2 : 0,075 M).

TABLEAU VII

Cr en g. o/o :	0,12	0,14	0,19	0,23	0,25	0,29
$\frac{\delta_{5461}}{\delta_{5780}}$:	1,15	1,11	1,15	1,14	1,14	1,13

Toutes les valeurs du rapport étudié sont voisines de 1,13. Il existe donc dans les solutions une seule substance qui possède le dichroïsme circulaire.

S'il se forme bien un seul complexe dichroïque, on doit encore vérifier que, dans les solutions complètement évoluées qui contiennent pour un même poids d'acide tartrique des poids variables de chrome, les valeurs du dichroïsme circulaire sont proportionnelles à la concentration en chrome.

Les nombres suivants se rapportent à des solutions étudiées un an environ après leur préparation, et dont l'activité optique ne variait plus. Concentration en acide tartrique : 0,075 M. $l = 2$ cm. 07.

Cr. en g. o/o :	0,095	0,112	0,142	0,190	0,207	0,247	0,279	0,285
δ_{5461}	0°70	0,83	0,99	1,37	1,54	1,76	1,99	2,10

Les points de la courbe $\delta = f(\text{Cr})$ se placent sensiblement sur une droite passant par l'origine.

L'évolution des valeurs du dichroïsme circulaire permet

d'étudier la cinétique de la transformation qui se produit dans les solutions par une méthode analogue à celle que Wilhelmy (12) a appliquée aux mesures de rotation pour suivre l'inversion du saccharose.

Une solution fraîchement préparée à froid de $\text{Cr}(\text{OH})^3$ dans TH^2 concentré est étendue à un grand volume avec de l'eau à 20°C . On prend pour instant origine le moment de la dilution. On prélève une fraction de la solution diluée que l'on place dans un tube polarimétrique enfermé dans un manchon thermostatique maintenu à $20^\circ + 0.5$. On mesure le dichroïsme circulaire δ_{5461} au cours du temps, et on calcule les valeurs du dichroïsme spécifique par la formule :

$[\delta] = \frac{\delta \cdot V}{l \cdot \Sigma p}$, où Σp est la somme des poids d'acide tartrique

et de chrome en solution, soit 0,0073 at. g. de Cr et 0,022 mol. g. TH^2 dans 300 cm^3 ce qui correspond à 3TH^2 pour 1Cr. Au bout de plusieurs mois, on trouve que la valeur définitive du dichroïsme spécifique de la solution est 250 (unités arbitraires). On peut donc représenter le nombre relatif x de molécules formées au temps θ par le rapport $\frac{[\delta]_0}{250}$. On calcule alors dans diverses hypothèses la constante k de la vitesse de la réaction.

Si on suppose la réaction monomoléculaire :

$$\frac{dx}{d\theta} = K_1(1-x);$$

d'où :

$$-\frac{1}{\theta} \log_{10}(1-x) = k_1.$$

Dans l'hypothèse d'une réaction bimoléculaire du type :



si on désigne par c la concentration initiale du chrome, celle de l'acide tartrique est $3c$ pour la solution étudiée ; la vitesse de réaction est :

$$c \frac{dx}{dt} = K_2 c(1-x)c(3-x)$$

d'où :

$$-\frac{1}{\theta} \log_{10} \frac{3(1-x)}{3-x} = k_2.$$

Le tableau 8 montre que k_2 est beaucoup plus constante que k_1 , dans la période initiale de la transformation. Les valeurs de k_1 et k_2 montrent cependant dans l'ensemble une diminution systématique, qui doit être attribuée à la variation de l'acidité du milieu. Les observations qualitatives de Hakomori (13), que l'on répète aisément, montrent que la formation du complexe se fait plus vite dans les mélanges $\text{CrCl}^3 + \text{TNa}^2$ que dans $\text{CrCl}^3 + \text{TH}^2$.

TABLEAU VIII

θ heures	$[\delta]_\theta$	$x = \frac{[\delta]_\theta}{250}$	$\log(1-x)$	$\log \frac{3(1-x)}{3-x}$	$k_1 \times 10^5$	$k_2 \times 10^5$
—	—	—	—	—	—	—
0	0	0	0	0	»	»
6	30	0,120	1,9445	1,9638	926	605
10	46	0,184	1,9117	1,9410	883	599
14	60	0,240	1,8808	1,9175	852	590
20	80	0,320	1,8325	1,8814	837	592
28	103	0,412	1,7694	1,8331	823	596
42	135	0,540	1,6627	1,7482	842	600
52	154	0,617	1,5832	1,6830	830	610
63	168	0,673	1,5145	1,6243	807	597
70	178	0,713	1,4579	1,5763	775	597
80	185	0,741	1,4133	1,5353	730	582
90	192	0,768	1,3655	1,4928	705	564
∞	250	(1)	«	«	«	«

Si la réaction étudiée est du second ordre, l'anion complexe qui en est le produit doit contenir un atome de chrome pour un radical tartrique.

Cette conclusion, dont on trouvera plus loin d'autres preuves, est confirmée par l'étude de l'activité optique des mélanges d'acide tartrique et de chlorure chromique, selon la méthode dite des « variations continues » (14) qui s'appli-

que à l'étude de toute propriété additive. On prépare, à partir de solutions équimoléculaires des deux composés pris en proportions variables une série de mélanges contenant le même nombre total de molécules dans le même volume. Le mélange pour lequel la propriété étudiée s'écarte le plus de la valeur calculée par une formule d'additivité correspond à la proportion selon laquelle les constituants réagissent pour former le composé cherché.

Le tableau 9 donne les moyennes des 3 séries de mesures de pouvoir rotatoire faites sur des mélanges contenant n cm³ de CrCl³ 0,438M avec $(10 - n)$ cm³ de TH² 0,438M. Les mélanges sont maintenus au bain-marie bouillant pendant 3 heures pour accélérer la formation du complexe.

Mesures pour $\lambda = 5780 \text{ \AA}$ et $l = 1 \text{ cm}$. 1.

TABLEAU IX

n :	0	2	3	4	4,5	5	5,5	6	7	8	9	10
α :	0,075	0,275	0,315	0,32	0,33	0,325	0,30	0,27	0,195	0,12	0,06	0
D :	0	0,215	0,265	0,28	0,29	0,29	0,265	0,24	0,17	0,10	0,05	0

La dernière ligne donne la valeur de la différence D des ordonnées de la courbe $\alpha = f(n)$ et de la droite d'additivité.

On voit qu'elle passe par un maximum vers $\frac{\text{Cr}}{\text{TH}^2} = 1$.

En résumé le tartrate de chrome normal subit en milieu acide une transformation spontanée qui donne naissance à un composé unique dans lequel le chrome, dissimulé à ses réactifs, entre dans un anion contenant un atome Cr pour un radical T.

Le tableau 10 et la figure 14 donnent les valeurs de l'absorption et de l'activité optique d'une solution parvenue au terme de son évolution. On a calculé : le coefficient d'absorption k (cf. p. 33); le pouvoir rotatoire $[M] = \frac{100 \alpha}{l \cdot c}$ et le pouvoir dichroïque $[\Delta] = \frac{100, \delta}{l \cdot c}$ où c représente la concentration du complexe en mol.-gr. par litre, c'est-à-dire la concentration du chrome en at. gr. par litre : $c = 0,037$.

TABLEAU X

λ	651	646	615	600	589	578	560	546	520	500
k	11	15	23	29	33,5	38,5	42	41	30	20
$[M]$	-380	-500	-800	-1020	-1080	-860	0	+650	+1420	+1730
$[\Delta]$	»	+200	0	-420	-1100	-1590	-1920	-1800	-1150	-600

λ	492	480	473	460	436	405	365	334	313	302
k	17	18	20	22,5	37	57	28	15	12	13
$[M]$	+1680	+1570	+1530	+1510	+1250	+500	+750	+1360	+1840	+2000
$[\Delta]$	-370	-200	»	+80	+250	+180	0	0	»	»

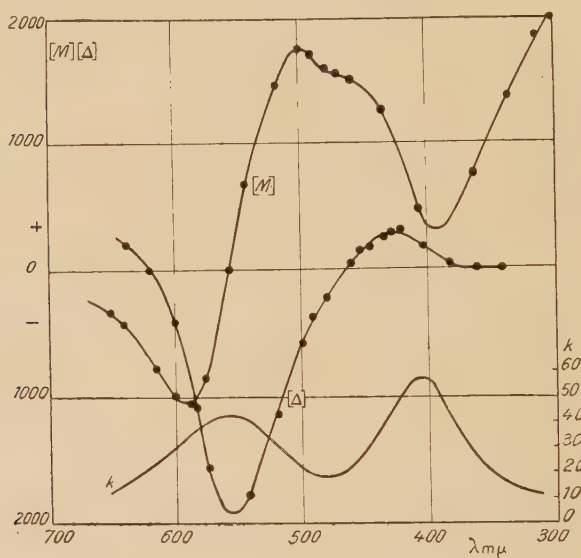


Fig. 14.

Comme on l'a vu plus haut (p. 46), les valeurs de $[\Delta]$ sont indépendantes de c dans de larges limites. La même chose est vraie de k . Au contraire les valeurs de $[M]$ sont variables selon les solutions, à cause de l'excès variable d'acide tartrique qu'elles contiennent.

On obtient des courbes d'allure analogue à la précédente

en étudiant les solutions violettes préparées en réduisant CrO^3 par TH^2 .

L'examen de la figure 14 montre que les deux bandes d'absorption jaune et violette, qui sont dues au chrome, présentent toutes deux un effet Cotton très net. Le maximum de dichroïsme et le point d'inflexion de la courbe de rotation sont situés dans les deux cas sensiblement à la même longueur d'onde que les deux maxima d'absorption ⁽¹⁾. On voit encore que le dichroïsme circulaire est négatif dans l'une, positif dans l'autre. L'anisotropie optique des deux bandes est donc de sens contraire; c'est-à-dire que si l'on représentait l'action de ces bandes sur le pouvoir rotatoire dans l'infra-rouge par une formule du type α (p. 2) à deux termes, les coefficients K seraient de signes opposés.

Action des bases sur le complexe chromitartrique. —

L'addition ménagée d'une base alcaline à l'une des solutions complexes que l'on vient d'étudier en fait progressivement virer la couleur au vert, sans qu'il y ait à aucun moment, comme on l'a signalé, précipitation d'hydroxyde de chrome.

Ces solutions modérément alcalines ne présentent pas d'effet Tyndall marqué; les sels neutres et la chaleur n'en précipitent pas l'hydroxyde de chrome: ce ne sont donc pas des solutions colloïdales de $\text{Cr}(\text{OH})^3$. On est ainsi conduit à penser que le métal alcalin entre dans la molécule du complexe formé en milieu acide pour donner un composé du type des complexes de Biot-Gerneux (15).

On a donc étudié les variations de quelques propriétés physico-chimiques qui se produisent lorsqu'on ajoute un alcali à des solutions contenant toutes la même quantité d'acide tartrique dans un volume donné, soit 0,075 mol. 0/00,

(¹) Ni les mesures d'absorption, ni l'activité optique n'indiquent sur cette courbe la présence d'une bande à 520 $\text{m}\mu$, dont M. Bruhat avait admis l'existence pour interpréter des résultats analogues d'Olmstead (*Ann. de Phys.*, 3 (1915), p. 431).

et des quantités variables de chrome entièrement sous la forme de complexe chromitartrique. Les diverses solutions donnent des résultats comparables après plusieurs mois de préparation seulement.

Les propriétés choisies ont été l'acidité, la conductivité, l'activité optique et l'absorption lumineuse. La variation de chacune d'elles avec la teneur en base a la même allure générale pour toutes les solutions étudiées.

Propriétés ioniques. — La figure 15 montre les courbes $\text{pH} = f(\text{NaOH})$ pour une solution d'acide tartrique 0,075 M (courbe I) et pour la même solution ayant dissous 0,0346 mol. gr. de $\text{Cr}(\text{OH}^3)$ soit $\frac{\text{Cr}}{\text{T}} = 0,46$ (courbe II). La courbe II, analogue au début à la courbe I, tend vers un palier à tangente horizontale vers $\text{pH} = 5,5$ puis se relève et se prolonge par une partie présentant un point d'inflexion; au delà de $\text{pH} = 11$, la pente commence à croître fortement.

Si l'on figure, comme le fait Furman (16) la dérivée de la courbe précédente : $\frac{\Delta \text{NaOH}}{\Delta \text{pH}} = f(\text{pH})$ (figure 15 dans l'angle), on voit de part et autre d'un minimum situé avant $\text{pH} = 6$ et qui correspond au palier, deux maxima correspondant aux inflexions des parties de la courbe séparées par le palier précédent.

Au cours des titrages, si l'on examine les solutions à la lumière du jour, on observe que leur couleur violette reste inaltérée tant que l'on n'a pas versé la quantité de soude n_1 correspondant au pH du premier palier. Cette observation suggère que la base neutralise d'abord l'acide tartrique libre que les solutions contiennent toujours, puis agit sur le complexe chromitartrique qui aurait donc des propriétés acides. La seconde partie de la courbe de neutralisation a en effet le caractère de la courbe de saturation d'un acide faible. Pour établir correctement l'allure de cette courbe, il faut tenir compte du fait qu'à des pH aussi élevés que ceux

que l'on mesure à la fin de la neutralisation, toute la soude ajoutée ne sert pas à la saturation de l'acide, mais qu'une fraction fournit les ions OH^- nécessaires à rendre le milieu alcalin. Pour déterminer cette fraction, on ajoute à une solution contenant la même quantité de tartrate de sodium que la solution étudiée et pas de complexe chromique la solution titrée de soude qui a servi au dosage. On mesure le pH après chaque addition. Le nombre d'équivalents de soude ainsi

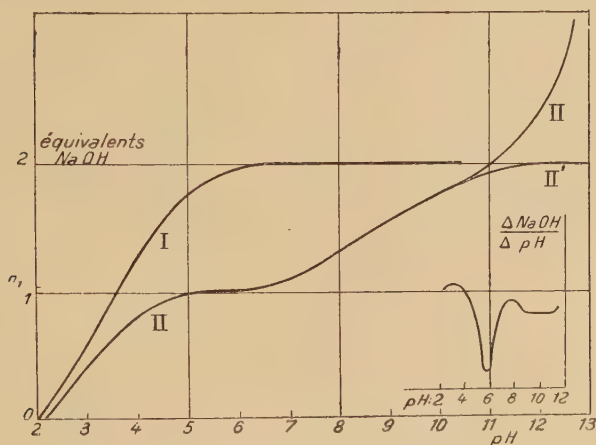


Fig. 15.

déterminé est retranché pour chaque pH de celui de la courbe de titrage. Ainsi corrigée, la courbe $\text{pH} = f(\text{NaOH})$ est régulière (figure 15, courbe II'). On ne distingue pas plusieurs fonctions acides. Cependant le nombre d'unités pH sur lesquelles s'étend la courbe de neutralisation est trop grand pour qu'il s'agisse d'un acide monobasique. Cette conclusion est confirmée par les mesures de conductivité.

Les deux parties que l'on a distinguées dans les courbes de neutralisation se retrouvent plus nettement encore dans les courbes $k = f(\text{NaOH})$ qui représentent la variation de la conductivité des solutions étudiées pendant l'addition de

soude (fig. 16). Toutes ces courbes comprennent une première partie qui, après s'être abaissée jusqu'à un minimum au voisinage de l'origine ⁽¹⁾, devient rectiligne jusqu'à un point anguleux correspondant à n_1 mol.-gr. de NaOH. Une seconde partie rectiligne, de pente toujours plus faible que la première, s'étend de n_1 à n_2 mol.-gr. de NaOH. Au delà commence une portion rectiligne à forte pente.



Fig. 16.

Le premier point anguleux, au delà duquel les solutions changent de couleur, marque, comme le palier de la courbe des pH, la fin de la saturation de l'acide tartrique libre. Le nombre n_1 est d'autant plus faible que la quantité de chrome en solution est plus grande. Le nombre n_2 correspond à la quantité de soude nécessaire pour saturer complètement l'acidité des solutions, et la montée de la courbe au delà de

(¹) L'existence et la position de ce minimum sont en relation avec le degré de dissociation de l'acide étudié, ici l'acide tartrique (voir I. M. KOLTHOFF, *Rec. Tr. Chim., Pays-Bas*, 39 (1920), p. 380).

ce point indique le grand accroissement de conductivité produit par les ions OH^- en excès. La valeur de n_2 est assez bien définie par l'intersection du second et du troisième segment de droite qui composent la courbe : cette valeur est la même pour toutes les solutions étudiées et pour la solution d'acide tartrique pur dans laquelle on a dissous le chrome. L'acidité totale des solutions, mesurée par cette méthode, est donc la même, quelle que soit leur teneur en chrome. Au contraire l'acidité mesurée avec la phtaléine pour indicateur fournit des nombres décroissants lorsque le rapport $\frac{\text{Cr}}{\text{TH}^2}$ augmente, et en complet désaccord avec les mesures conductométriques, comme le montre le tableau XI qui donne le nombre de centimètres cubes de NaOH 0,94N nécessaire au titrage par les deux méthodes de 10 cm^3 des solutions 0,075 M en TH^2 et à teneur variable en Cr.

TABLEAU XI

$\frac{\text{Cr}}{\text{TH}^2}$	0	0,2	0,35	0,50	0,57
Conductivité.	1,89	1,885	1,89	1,87	1,83
Phtaléine. .	1,89	1,80	1,71	1,60	1,55

La légère décroissance de l'acidité conductométrique que l'on observe par rapport à l'acide pur pour les solutions chromiques semble explicable par le fait que la courbe de conductivité doit, comme la courbe des pH, se relever un peu avant la fin théorique du titrage, à cause de la présence d'ions OH^- libres.

On a vu (fig. 15) qu'à la fin du titrage le pH est compris entre 11 et 12. La phtaléine du phénol, dont le virage a lieu autour de $\text{pH} = 9$, est depuis longtemps virée. Cet indicateur ne peut pas plus être utilisée dans le titrage des solutions étudiées que dans celui de l'acide borique pur par exemple.

Mais si l'acidité totale des solutions d'acide tartrique ne

change pas lorsqu'une partie de l'acide est sous forme de complexe chromitartrique, c'est que la soude, après avoir neutralisé l'acide tartrique libre, fait subir à ce complexe une transformation qui exige 2 mol. NaOH pour 1 mol. de complexe. On peut donc écrire le complexe chromitartrique $[\text{TrCr}^y]\text{H}^{2x}$, en mettant en évidence 2H acides remplaçables par 2 atomes de métal alcalin.

On a vu (p. 49) que l'on a sans doute $\frac{x}{y} = 1$. L'examen des courbes de conductivité confirme cette valeur. En effet, si l'interprétation que l'on a donnée des divers segments de cette courbe est correcte, $\frac{n_1}{2}$ représente le nombre de molécules — grammes d'acide tartrique libre, $\frac{n_2 - n_1}{2}$ le nombre de mol.-gr. d'acide tartrique qui entrent dans la constitution du complexe. Comme on connaît le nombre d'at.-gr. de Cr contenu dans chacune des solutions étudiées, on peut comparer ce nombre à $\frac{n_2 - n_1}{2}$, c'est-à-dire déterminer $\frac{x}{y}$.

Exemple : On titre par NaOH 0,37 N, 10 cm³ d'une solution qui contiennent 7,5.10⁻⁴ mol.-gr. de TH² et 1,84.10⁻⁴ at.-gr. de Cr. Le point n_1 correspond à 3 cm³ 04 de NaOH ; le point n_2 à 4 cm³ 04. On calcule :

Acide tartrique libre :

$$\frac{n_1}{2} = \frac{3,04}{2} \times 0,37.10^{-3} = 5,62.10^{-4} \text{ mol.-gr.}$$

Acide tartrique total :

$$\frac{n_2}{2} = \frac{4,04}{2} \times 0,37.10^{-3} = 7,48.10^{-4} \text{ mol.-gr.}$$

Acide tartrique combiné :

$$\frac{n_2 - n_1}{2} = 1,86.10^{-4} \text{ mol.-g.}$$

D'où :

$$\frac{x}{y} = \frac{1,86}{1,84} = 1,01.$$

Le tableau XII montre les résultats d'un calcul semblable pour des solutions 0,075 M en acide tartrique et diversement concentrées en chrome.

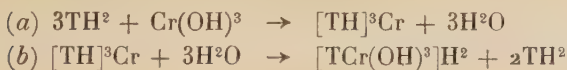
TABLEAU XII

Cr en at.-gr. 0/00 $\times 10^4$:	73	184	228	238	258	285	343	363	376	424
$\frac{x}{y}$	1,04	1,01	0,97	0,98	0,96	1,04	0,94	0,93	1,03	0,98

D'après ces résultats, on a bien $\frac{x}{y} = 1$. On peut donc écrire la formule du complexe $[\text{TCr}]\text{H}^2$. Cette formule fait du composé un acide complexe, l'*acide chromitartrique*.

On a vu précédemment (p. 38) que la formation de ce complexe à partir du tartrate de chrome s'accompagne d'un abaissement du pH. Puisque l'acide chromitartrique est beaucoup plus faible que l'acide tartrique, cette augmentation d'acidité actuelle ne peut être due qu'à la libération au cours de la réaction d'une certaine quantité d'acide tartrique (que l'on retrouve sur les courbes de titrage). Il faut de plus expliquer que l'acidité totale n'est pas modifiée dans la formation du complexe.

Ces faits et la formule attribuée au complexe sont bien représentés par l'ensemble des réactions :



La première réaction est une neutralisation ordinaire et se produit instantanément. La seconde est une réaction lente entre les ions $\text{T}^=$, les ions Cr^{+++} et les molécules d'eau, qui, au moins au début, semble du second ordre à cause du grand excès d'eau. La formation d'un sel normal apparaît ici comme la première étape de la formation d'un complexe (17).

L'équation (b) entraîne une conséquence. La faiblesse de l'acide chromitartrique montre qu'à des pH aussi bas que

ceux des solutions où ce composé vient de se former, sa dissociation électrolytique est négligeable. Le pH observé doit être dû seulement à l'acide tartrique libéré dans la réaction. On a donc comparé dans le tableau XIII les valeurs expérimentales du pH à celles que l'on calcule d'après Kolthoff (18), en supposant que la concentration en acide tartrique des solutions étudiées est réglée par l'équation (b).

Tableau XIII.

Cr. at. gr. o/oo								
$\times 10^4$	o	73	184	236	277	410	477	
TH ² calc. mol.								
gr. o/oo $\times 10^4$.	750	695	590	540	475	395	280	
pH observé . . .	2,01	2,075	2,13	2,15	2,18	2,25	2,30	
pH calculé. . . .	2,06	2,08	2,14	2,17	2,19	2,25	2,31	

On voit que l'hypothèse faite est convenablement vérifiée. La présence d'acide tartrique libre dans les solutions étudiées peut d'ailleurs être mise en évidence par action de NO^3Ag après addition de la quantité n_1 de soude : on obtient un précipité de tartrate d'argent de forme cristalline caractéristique.

L'acide chromitartrique, diacide faible, violet et dont les sels alcalins sont verts, subit, comme un indicateur coloré, des changements de teinte réversibles sous l'influence des variations du pH. Une élévation de température agit sur la dissociation de cet acide comme le fait une addition de base : si on porte à l'ébullition une des solutions complexes où on a neutralisé seulement l'acide tartrique en excès, la teinte violette vire nettement au vert, pour retourner réversiblement au violet par refroidissement.

Propriétés optiques. — Le changement de couleur du complexe chromitartrique pendant la neutralisation s'accompagne d'une modification du spectre d'absorption. Le maximum situé vers $560\text{ m}\mu$ se déplace jusque $595\text{ m}\mu$. Le second maximum situé aux environs de $410\text{ m}\mu$ se déplace jusque vers $430\text{ m}\mu$.

Le pouvoir rotatoire qui, on le verra plus loin, reste fortement influencé par les deux bandes d'absorption précédentes, subit des variations corrélatives de la variation de l'absorption. On peut étudier rapidement sa variation au cours

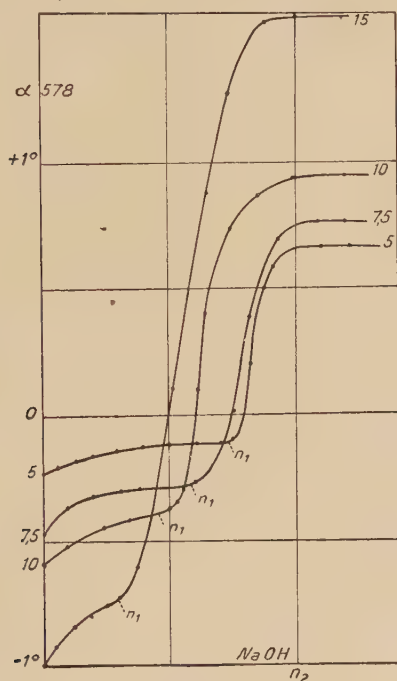


Fig. 17.

de la neutralisation en opérant de la façon suivante : 10 cm³ de la solution sont observés dans un tube polarimétrique constitué par une cuve à faces parallèles fermée par des glaces sans trempe. Après chaque lecture, on verse dans la cuve sans la déplacer la solution de NaOH contenue dans une microburette. Les courbes $\alpha = f(\text{NaOH})$ relatives à $\lambda = 578 \text{ m}\mu$ pour diverses concentrations en chrome sont représentées sur la figure 17. La légère augmentation initiale

suivie d'un palier correspond à la transformation de l'acide tartrique en tartrate alcalin. La seconde partie de la courbe, qui commence en même temps que le changement de couleur des solutions correspond à la saturation de l'acide chromitartrique. L'ensemble de la courbe présente donc les mêmes particularités que la courbe $\text{pH} = f(\text{NaOH})$. Un rapprochement analogue a été fait dans d'autres cas par divers auteurs (19).

Les chromitartrates alcalins. — Les renseignements fournis par l'étude des propriétés ioniques et optiques montrent donc nettement l'existence des sels alcalins de l'acide chromitartrique. On obtient des solutions vertes avec Na, K, Cs ou même avec NH_4 . Mais une base très faible comme la pyridine ($\text{pK} = 8,7$) ne fait pas virer la couleur des solutions d'acide chromitartrique ; cela s'explique si l'on remarque que le pK apparent de cet acide est voisin de 8 : le sel de pyridine serait très fortement hydrolysé. Les bases alcalino-terreuses comme $\text{Ba}(\text{OH})_2$ donnent avec l'acide chromitartrique des précipités verts, qui, lavés à fond, contiennent encore du baryum : mais je ne sais s'il s'agit d'un composé de Ba ou d'hydroxyde de Cr (1) ayant adsorbé du Ba.

L'ion coloré des solutions alcalines se porte vers le pôle positif. Le chrome contenu dans cet anion reste dissimulé, à l'égard des alcalis à chaud ou de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Seule H_2O_2 à chaud détruit le complexe en l'oxydant et forme un chromate alcalin.

On peut donc écrire la formule des sels précédents $[\text{TCr}]\text{Na}_2$. Mais ce ne sont pas les seuls constituants des solutions contenant de l'acide tartrique et du chrome en milieu alcalin. L'étude du pouvoir rotatoire au cours de la neutralisation des solutions acides donne déjà une indica-

(1) La précipitation de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ serait peut-être due dans ce cas à l'action déshydratante des bases alcalino-terreuses.

tion à ce sujet. Si on trace, en effet, pour d'autres radiations que $\lambda = 578 \text{ m}\mu$ les courbes $\alpha = f(\text{NaOH})$ de la figure 17, on trouve pour $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ par exemple des résultats très analogues. Mais pour $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ par exemple, on constate que dans tous les cas la valeur maximum de α est atteinte non lorsqu'on a versé dans la solution deux équivalents de base, mais pour une proportion variant entre 1,6 et 1,9 équivalents. De plus on constate une mutarotation. Il résulte de ces faits que si l'on trace pour diverses teneurs en base les droites de Darmois relatives aux longueurs d'onde $578 \text{ m}\mu$ et $589 \text{ m}\mu$ par exemple, on trouvera que les solutions contiennent deux constituants : l'acide chromitartrique et son sel alcalin ; mais que la même construction appliquée à $578 \text{ m}\mu$ et $546 \text{ m}\mu$ conduit à la conclusion qu'il existe dans le mélange étudié plus de deux corps actifs.

Les variations si sensibles du pouvoir rotatoire indiquent donc l'existence d'autres phénomènes que la neutralisation de l'acide chromitartrique. Ces phénomènes sont secondaires dans les conditions expérimentales définies plus haut. Dans d'autres conditions ils peuvent devenir prépondérants. On va les étudier dans ce qui suit.

Mutarotation des solutions alcalines. — On se rappelle que ces solutions sont obtenues en ajoutant 0,150 équivalents de NaOH à de l'acide tartrique 0,075 M contenant des quantités variables de chrome sous forme d'acide chromitartrique. Elles diffèrent donc en ce qu'elles renferment outre le chromitartrate de sodium une quantité variable de tartrate de sodium (0,5 à 3TNa^2 pour $1[\text{TCr}]\text{Na}^2$).

Si l'on suit au cours du temps l'activité optique de l'une des solutions fraîchement saturée (¹), on constate dans tous

(¹) En versant, comme on l'a indiqué plus haut, la base dans la cuve polarimétrique, on peut faire les lectures immédiatement après l'addition de réactif.

les cas une variation nette, mais qui ne se produit pas dans le même sens pour toutes les solutions. On est naturellement conduit à attribuer ces différences à la variation de la concentration en tartrate de sodium, et à faire varier systématiquement cette concentration.

On distingue dès l'abord deux types de mutarotation :

A. — Si les solutions renferment un faible excès de tartrate alcalin, les rotations dans la partie moyenne du spectre visible croissent légèrement.

Exemple : solution contenant 0,055 mol.-g. $[\text{TCr}]\text{Na}^2$ et 0,020 mol.-g. TNa^2 par litre $l = 1$ cm. Le temps est compté à partir de l'addition de NaOH .

Temps	0	1 heure	6 heures	2 jours	10 jours
α_{546}	+ 1,12	+ 1,18	+ 1,22	+ 1,24	+ 1,26
α_{578}	+ 0,56	+ 0,73	+ 0,83	+ 1,25	+ 1,30

La rotation et le dichroïsme circulaire finissent par atteindre des valeurs stables dont l'ensemble forme deux courbes de dispersion dont l'allure est notablement différente de celle qui se rapporte à des solutions fraîchement neutralisées.

Le tableau XIV et la figure 18 courbes 1 donnent les valeurs de α et de δ qui se rapportent à la solution précédente aussitôt après neutralisation : $l = 1$ cm.

TABLEAU XIV

λ m μ	640	615	600	587	578	560
α°	- 0,45	- 0,25	0	+ 0,25	+ 0,56	+ 0,95
δ°	- 0,40	- 0,94	- 1,27	»	- 1,05	»
λ m μ	546	530	511	492	462	436
α°	+ 1,12	+ 1,08	+ 0,98	+ 0,90	+ 0,74	+ 0,56
δ°	- 0,40	»	+ 0,10	+ 0,15	+ 0,21	+ 0,30

Le tableau XV et les courbes 2 de la figure 18 donnent les valeurs de α et de δ après évolution spontanée de la même solution (type A de dispersion) :

TABLEAU XV

λ m μ	636	620	600	589	578	561
α^0	»	- 0,20	+ 0,10	+ 0,70	+ 1,30	+ 1,37
δ^0	- 0,72	- 1,08	- 1,70	»	- 1,30	- 0,70
λ m μ	546	520	492	460	436	
α^0	+ 1,26	+ 1,08	+ 1,02	+ 1,15	+ 1,30	
δ^0	- 0,08	+ 0,10	+ 0,10	- 0,06	- 0,22	

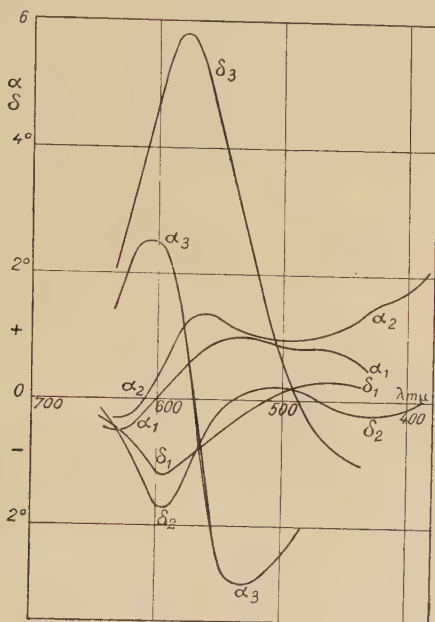


Fig. 18.

Les mesures d'absorption ne montrent pas un déplacement sensible de la bande située dans l'orangé au cours de la transformation.

Les courbes de dispersion α laissent prévoir⁽¹⁾ que le signe de l'effet Cotton de la bande située dans le violet est le même

⁽¹⁾ La mutarotation ne permet pas les mesures photographiques.

que celui de la bande analogue en solution acide (cf. figure 14). Les courbes 2 au contraire montrent que le signe de l'anisotropie de cette bande est inversé. C'est cette inversion et ses répercussions sur l'activité optique dans le visible qui produisent la mutarotation étudiée.

B. — Si maintenant on examine des solutions contenant un grand excès de tartrate alcalin; la mutarotation qui se produit conduit à un type de dispersion rotatoire complètement différent des précédents (type B).

Exemple : solution de même composition que la précédente, mais dans 10 cm³ de laquelle on a dissous 1 gr. 50 de tartrate de sodium solide avant de la neutraliser par NaOH. $l = 1$ cm.

Temps	0	10 min.	6 heures	2 jours	6 jours
α_{540}	+ 1,16	+ 0,81	— 0,58	— 2,15	— 2,8
α_{578}	+ 0,60	+ 0,69	+ 0,82	+ 1,20	+ 1,2

Le tableau XVI et la figure 18 courbes 3 donnent les valeurs de α et de δ pour la solution précédente au terme de son évolution ; $l = 1$ cm :

TABLEAU XVI

λ m μ	630	610	589	578	546	520	492	436
α°	+ 1,6	+ 2,5	+ 2,2	+ 1,2	— 2,8	— 2,85	— 2,25	»
δ°	+ 2,3	+ 3,8	»	+ 5,8	+ 3,9	+ 1,8	0	+ 1,0

En même temps que l'activité optique varie, l'absorption croît sensiblement et le maximum de la bande orangée se déplace vers les courtes longueurs d'onde jusque vers 590 m μ . On voit que le signe de l'anisotropie de la bande orangée et celui de bande violette changent tous deux de signe dans la transformation considérée ⁽¹⁾.

(¹) La mutarotation des solutions dépendant de la quantité de tartrate alcalin en excès, cela explique que les valeurs de δ mesurées comme on l'a fait en milieu acide (p. 46), mais sur les solutions neutralisées et ayant achevé leur mutarotation ne sont plus cette fois proportionnelles à Cr .

Les résultats précédents sont à rapprocher de ceux que M. Cotton (4) avait obtenus en mesurant l'activité optique de solutions tartro-alkalines de chrome préparées d'une manière différente. Si l'on réduit un poids donné de bichromate alcalin par une quantité variable de tartrate alcalin en solution aqueuse, les solutions vertes obtenues sont dextrogyres dans le rouge et lévogyres dans le bleu si la quantité de tartrate est suffisante ; si elle est faible, des rotations peuvent s'inverser. Ces résultats sont faciles à reproduire. Le tableau XVII donne la dispersion rotatoire de deux solutions contenant dans 100 cm³ : A : 0 g. 27 Cr²O⁷K² + 11 g. TNa² : B : 0 g. 71 Cr²O⁷K² et 0 g. 93 TNa². On porte les solutions au bain-marie pendant 2 heures. $l = 2$ cm.

TABLEAU XVII

λ	636	620	589	578	546	520	492
A	+ 1,6	+ 2,5	+ 3,0	+ 1,4	+ 0,25	- 1,3	- 1,10
B	- 1,2	- 1,0	+ 1,2	+ 2,6	+ 2,9	+ 2,5	+ 2,4

L'analogie d'allure des deux courbes représentatives avec les courbes 2 et 3 de la figure 18 est évidente. L'évaporation des solutions A et B fournit un verre incristallisable qui renferme dans le premier cas seulement de nombreux cristaux de tartrate de sodium.

D'autres auteurs ont étudié les propriétés optiques de solutions tartro-alkalines de chrome préparées par différents procédés (cf. p. 34). Les types de dispersion rotatoire obtenus sont très divers, les mutarotations fréquentes (7), sans que l'on ait cherché à relier l'activité optique de ces solutions à leur composition chimique. Seul M. Cotton avait émis l'hypothèse que les deux formes de dispersion A et B sont dues à deux « sels doubles de chrome et de potassium ».

La composition des solutions préparées par réduction d'un bichromate alcalin est compliquée. Dans tous les cas, une

partie du tartrate alcalin est oxydée en donnant des quantités importantes de carbonates, suivant la réaction :



mais il se forme en outre des produits de l'oxydation incomplète du tartrate : oxalates, formiates. Une partie du tartrate enfin se combine au chrome réduit. Il est impossible de définir la concentration en tartrate pour une telle solution parvenue à un état stable. Aussi ai-je abandonné ce mode de préparation et suis-je parti de composés du chrome trivalent. Pour rendre plus rapides les préparations, au lieu de passer par l'intermédiaire de l'hydroxyde précipité, il est commode d'utiliser des mélanges de tartrate alcalin et de sel chromique en quantités mesurées. Les séries de solutions demeurent pendant deux jours dans un bain à 50°C.; on leur ajoute alors la quantité convenable de soude et on reporte les solutions à 50° pendant deux jours. L'expérience montre, d'une part que les transformations chimiques dont elles sont le siège sont alors achevées et que l'activité optique a pris une valeur stable ; d'autre part que les résultats obtenus sont, en milieu alcalin, très voisins de ceux que l'on obtient moins aisément à partir des solutions de $\text{Cr}(\text{OH})^3$ dans l'acide tartrique.

Par des essais en série portant sur des solutions ainsi préparées, on peut étudier les conditions dans lesquelles se forme le composé auquel est dû le type de dispersion rotatoire du tableau 16. Nous désignerons abrégativement ce composé par « composé B ».

Conditions de formation du composé B. — La première de ces conditions est, comme on l'a vu, le rapport des concentrations du tartrate alcalin au chrome. Ce n'est qu'en présence de grandes quantités de tartrate, lorsque le rapport $\frac{\text{T}}{\text{Cr}}$ atteint une valeur de l'ordre de grandeur de 10 que le

composé B commence manifestement à se former. On a vu que l'addition de tartrate de sodium à une solution de chromitartrate de sodium produit une évolution de l'activité optique du type A vers le type B. Inversement, si l'on détruit du tartrate alcalin dans une solution chromitartrique dont la dispersion est du type B, celle-ci évolue vers le type A. Voici les expériences réalisées à ce sujet : une solution du type B est divisée en deux parties d'égal volume. A l'une, on ajoute goutte à goutte une solution $\frac{N}{10}$ de MnO^+K ; à l'autre des volumes égaux d'eau pure. Le permanganate versé à 40°C se décolore rapidement et il se forme un précipité brun d'oxyde de manganèse par suite de l'alcalinité du milieu. Cette réduction de MnO^+K doit être attribuée à l'oxydation du tartrate qui est ainsi peu à peu détruit ⁽¹⁾. On sépare l'oxyde par filtration et on mesure l'activité optique après des additions croissantes de MnO^+K .

Les nombres de la première colonne se rapportent à la solution de référence diluée par l'eau :

α_{378} :	+ 0°9	+ 0,55	+ 0,40	+ 0,50
α_{546} :	— 2°0	— 0,70	— 0,30	+ 0,05
δ_{546} :	+ 3°8	«	+ 1,10	+ 0,60

On est ainsi conduit à penser que dans la préparation des solutions par réduction du bichromate, l'excès de bichromate joue le rôle oxydant du permanganate dans l'expérience précédente (voir tableau XVII). La concentration de tartrate alcalin est donc un facteur essentiel qui agit *réversiblement* sur la formation des complexes chromiques étudiés.

Un second facteur de l'équilibre entre les constituants

(1) PÉAN DE SAINT-GILLES (*Ann. de Ch. et Physique*, 55 (1859) 391.
— La position relative des potentiels normaux d'oxydo-réduction des systèmes $Mn^{\cdot} \rightarrow Mn^2$ et $Cr^{\cdot} \rightarrow Cr^3$ rend théoriquement possible l'oxydation d'un sel chromique par MnO^+K . Mais en évitant comme on l'a fait un excès de MnO^+K et une température élevée, il est certain que le complexe chromitartrique n'est pas oxydé.

actifs des solutions étudiées est le degré d'alcalinité. On le montre en réalisant des mélanges contenant tous la même quantité de sel de chrome et de tartrate de sodium, mais des quantités variables de NaOH. Le tableau XVIII donne en exemple les mesures de pH et d'activité optique faites sur des solutions contenant toutes dans 10 cm³ : $7,5 \cdot 10^{-5}$ at.-g. de Cr et 10^{-2} mol. g. de TNa², avec des quantités variables de NaOH. Les solutions sont placées au bain-marie pendant 3 heures, et étudiées après refroidissement (¹).

TABLEAU XVIII

NaOH pour 1 Cr :	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0	6,0
pH :	8,45	8,8	9,3	9,85	10,3	10,9	11,7
α_{5461} :	+0,11	+0,04	-0,05	-0,1	-0,1	-0,1	-0,05
ρ_{5461} :	+1,50	1,68	1,80	1,78	1,75	1,72	1,68
δ_{5780} :	+2,05	2,23	2,35	2,35	2,29	2,25	2,20

Dans tous les cas analogues, on trouve que les valeurs maxima des dichroïsmes positifs ont lieu pour la proportion $\frac{\text{NaOH}}{\text{Cr}} = 3$, les valeurs du pH dépendant de la concentration totale des solutions et de la proportion de tartrate de sodium (toujours en excès).

Dans la préparation des solutions tartrochromiques par réduction d'un bichromate au moyen d'un excès de tartrate alcalin, la quantité importante de carbonate qui prend naissance (cf. page 66) donne au milieu une réaction alcaline stable. Mais l'alcalinité ainsi réalisée n'est pas celle qui est la plus favorable à l'existence du type B de dispersion. On constate toujours en effet que l'addition d'une petite quantité de base à ces solutions augmente les valeurs positives du dichroïsme circulaire dans la partie moyenne du spectre.

Un troisième facteur de stabilité du composé B est la concentration des solutions. Dans les conditions précédemment

(¹) L'équilibre de potentiel entre l'électrode à hydrogène et ces solutions concentrées en sels est long à s'établir.

définies : fortes valeurs du rapport $\frac{TNa^2}{Cr}$, alcalinité convenable, ce n'est qu'en solutions concentrées que le type de dispersion B se manifeste nettement. Par simple dilution, la dispersion évolue vers le type A. L'exemple suivant est particulièrement frappant à cet égard : 10 cm³ d'une solution concentrée (0,43 N en Cr) préparée depuis plus de trente ans par réduction de Cr²O⁷K² sont dilués dans 250 cm³ et placés aussitôt dans un thermostat à 50°C. On suit l'activité optique sur des prélèvements faits à diverses époques à partir de l'instant de la dilution (tableau XIX).

TABLEAU XIX

Temps	0	5 m	30 m	70 m	2 h 5 m	4 h.	7 h	24 h	40 h	64 h
δ_{5780}^0	+5,25	4,83	4,20	3,45	2,83	2,02	+1,40	-0,12	-0,60	-0,62
δ_{5461}^{50}	+3,60	3,35	2,95	2,42	2,09	1,55	1,25	+0,20	-0,12	-0,15

On voit combien cette mutarotation est importante. En même temps, l'expérience montre que le faisceau des droites de Darbais relatives à δ_{5780} et δ_{5461} (nombres bruts, qu'on ne saurait rapporter à des valeurs spécifiques) admet sensiblement un point de concours unique. Dans ce faisceau vient d'ailleurs se placer la droite qui se rapporte à une solution de même concentration en chrome, mais obtenue à partir d'acide chromitartrique ($\delta_{5780} = -0^{\circ}84$, $\delta_{5461} = -0^{\circ}20$).

Composés intermédiaires. — Ainsi, une concentration suffisante, une valeur élevée du rapport $\frac{T}{Cr}$, une certaine alcalinité fixent l'existence d'un type déterminé de dispersion rotatoire dans les solutions étudiées ⁽¹⁾. J'attribue ces

⁽¹⁾ Si l'on veut donc utiliser pour déterminer les lignes neutres d'un quart d'onde une solution tartroalcaline de chrome, comme le propose M. Bruhat (*Traité de Polarimétrie*, Paris 1930, p. 177), il faut suivre très exactement le mode de préparation indiqué, pour être sûr du signe de δ .

propriétés optiques à la formation d'un composé tartrochromique défini (composé B), en équilibre mobile avec ses constituants, c'est-à-dire d'un complexe imparfait. Ce composé est encore, comme les chromitartrates alcalins, un sel alcalin d'un radical négatif complexe : le chrome reste dissimulé dans ses solutions, et se porte vers le pôle positif dans un champ électrique.

On trouve cependant que le chromitartrate alcalin et le composé B ne suffisent pas à expliquer toutes les propriétés optiques des solutions étudiées. Reste à rendre compte en effet du type A de dispersion (cf. page 63). L'absorption lumineuse et l'activité optique s'accordent à indiquer l'existence d'un composé C intermédiaire des précédents, comme le montre le tableau XX, qui donne les valeurs de $\log \frac{I_0}{I}$ et de δ pour des solutions contenant toutes dans 10 cm^3 : 1 cm^3 $(\text{NO}^3)_3\text{Cr}$ 0,63M, 0 cm^3 4 NaOH 5N et des quantités variables de TNa^2 1,9M. $l = 0 \text{ cm}$. 50.

TABLEAU XX

$\frac{\text{TNa}^2}{\text{Cr}}$	1	1,5	2	3	6	9,1	13,5	18,2	2,53	27,3
$\log \frac{I_0}{I}^{6900}$	1,19	1,06	1,14	»	2,08	«	2,76	2,77	»	2,72
δ_{5461}^0	-0,04	-0,10	-0,12	-0,13	+2,05	+2,90	+3,51	+3,62	+3,78	+3,80
δ_{5780}^0	-0,43	-0,53	-0,59	-0,23	+2,50	+4,0	+4,55	+4,70	+4,80	+4,84

On retrouve le fait qu'en présence d'un grand excès de TNa^2 les valeurs de δ tendent vers un maximum positif. Mais on voit qu'il se produit un minimum de $\log \frac{I_0}{I}$ et un maximum négatif de δ pour une valeur du rapport $\frac{\text{TNa}^2}{\text{Cr}}$ située entre 1,5 et 2, le chromitartrate correspondant à $\frac{\text{TNa}^2}{\text{Cr}} = 1$. La position du maximum de δ n'est du reste pas fixe lorsque la concentration en chrome varie (tableau XXI).

TABLEAU XXI

Cr en g. o/oo :	0,06	0,03	0,015	0,005
$\frac{\text{TNa}^2}{\text{Cr}}$ pour δ_{max} :	1,5 à 2	2	5	9

Les droites de Darmois relatives à δ_{578} et δ_{546} pour les diverses solutions d'une même série (de concentration donnée en chrome), ne possèdent pas un point de concours unique, ce qui indique plus de deux formes dichroïques en solution.

Recherche de la formule des composés. — Les essais d'isolement des composés chromiques n'ayant donné aucun résultat, comme on le verra plus loin, il faut déterminer en solution même la nature de ces composés par des méthodes physico-chimiques. L'existence probable de plus de deux composés rend difficile l'application de ces méthodes, car les solutions sont le siège d'équilibres compliqués.

Jellinek et Gordon (20) ont mesuré le potentiel d'électrodes de chrome dans des mélanges de sel chromique et de tartrate alcalin en solutions alcalines. On trouve naturellement des concentrations ioniques en solutions très faibles de l'ordre de 10^{-13} ions g. o/oo, en accord avec la forte dissimulation chimique du chrome. S'il se formait un complexe unique, ce qu'admettent les auteurs, on pourrait calculer à partir des mesures de potentiel une constante de formation de ce complexe en fonction de la composition des solutions. En fait, les résultats sont si peu précis que E. Wark et H. Wark ont montré dans un travail critique (21) qu'il est possible d'admettre indifféremment plusieurs formules pour le complexe. La méthode paraît d'une sensibilité insuffisante, et ne permet pas de distinguer s'il existe plusieurs complexes où le chrome est dissimulé.

La recherche de la formule des composés en équilibre avec leurs constituants en solution peut se faire par la méthode des variations continues, qui repose sur l'application de la

loi d'action des masses, et que l'on a déjà appliquée (cf. p. 49). Dans le cas actuel la propriété additive la plus facile à mesurer et dont les variations sont les plus sensibles est le dichroïsme circulaire. Cette propriété n'appartient, dans le

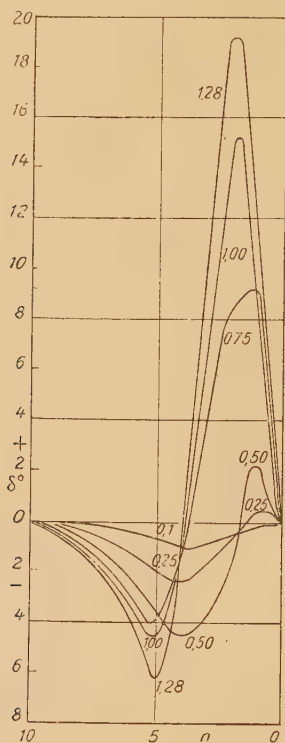


Fig. 19.

spectre visible, ni au nitrate chromique, ni au tartrate de sodium qui sont les constituants des mélanges.

La figure 19 et le tableau 22 donnent les résultats des mesures pour des séries de mélanges *équimoléculaires*. On mélange n cm³ de $(\text{NO}^3)_3\text{Cr}$ de titre 1 GM avec $(10 - n)$ cm³ de TNa^2 1 GM ; on chauffe au bain-marie, puis on ajoute la quan-

TABLEAU XXII

Γ	$n:10$	6	5,5	5	4,5	4	3,5	3	2,5	2,25	2	1,75	1,5	1	0,5	0
1,28	0	-3,7	-4,9	-6,2	-4,75	-0,45	»	+11,3	+16,3	+18	»	+19	+14,5	»	»	0
1,0	0	-3,5	-4,1	-4,6	-3,9	-1,6	+0,72	+6,4	+9,7	+11,5	+14,9	+15,2	+12,8	+8,3	+4,3	0
0,75	0	-3,4	-3,8	-3,95	-3,0	-1,05	»	+3,8	+6,5	»	+8,15	»	+9,0	+9,2	+4,8	0
0,50	0	-1,92	-2,6	-3,7	-4,1	-4,4	-4,2	-3,8	-3,3	»	-1,8	-0,19	+0,40	+2,18	+1,05	0
0,25	0	-1,30	-1,54	-1,93	-2,17	-2,32	-2,12	-1,80	-1,26	»	-0,75	»	0	+0,51	+0,60	0
0,10	0	-0,47	-0,59	-0,67	-0,80	-0,88	-0,88	-0,76	-0,69	»	-0,55	»	-0,40	-0,09	-0,05	0

tité de NaOH concentrée nécessaire à la saturation de NO^3H et de l'eau jusqu'au volume de 12 cm^3 . Après nouveau chauffage, puis refroidissement, on mesure l'activité optique. Les nombres donnés sont les valeurs de δ_{5780} rapportées à $l = 1 \text{ cm}$. Les résultats sont très analogues pour δ_{5461} .

On voit que l'allure des courbes obtenues dépend beaucoup de la concentration Γ des solutions étudiées et est assez compliquée. On peut cependant l'interpréter en se guidant sur les résultats précédemment exposés.

Dans les solutions de concentration totale assez élevée ($\Gamma \geq 0,75$) on relève pour les fortes teneurs en TNa^2 des valeurs fortement positives de δ qui résultent de la présence du composé B, et passent par un maximum pour une valeur de n variable avec Γ ; n croissant, δ change de signe et passe par un maximum négatif pour $n = 5$, c'est-à-dire pour $\frac{T}{\text{Cr}} = 1$ ce qui correspond à la composition du chromitartrate.

Lorsque Γ diminue au-dessous de $0,75$, le maximum positif s'atténue, puis disparaît, ce qui est en accord avec ce qu'on sait de la destruction du composé B par dilution (cf. p. 69); quant au maximum négatif, il se déplace vers une valeur croissante du rapport $\frac{T}{\text{Cr}}$, résultat déjà trouvé dans d'autres conditions au tableau XXI. Les solutions ont alors une dispersion du type A. Il semble qu'on doive attribuer le déplacement du maximum négatif et l'abolition du maximum positif à l'apparition en quantités notables du composé intermédiaire C.

Si l'on devait considérer que trois composés : chromitartrate, composé C, composé B, peuvent exister en équilibre entre eux et avec leurs constituants, l'étude des solutions considérées deviendrait inextricable. Mais on voit que les nombres des courbes $\Gamma = 1,28$, $\Gamma = 1$ et $\Gamma = 0,75$ ne présentent pas d'indice de l'existence du composé C. Le maxi-

maximum négatif a une abscisse toujours fixe $n = 5$. On peut en conclure que dans ces solutions la formation du chromitartrate est totale, aux erreurs d'expérience près. L'abscisse du maximum positif dû au composé B se produit au contraire pour une valeur de n variable avec la concentration Γ : on retrouve le fait que ce composé est soumis à un équilibre. En négligeant donc, dans ces solutions concentrées, la présence du composé C, on doit tenir compte de la réaction d'équilibre :



$[\text{TCr}]$ symbolise l'ion chromitartrique, $[\text{T}^x\text{Cr}]$ l'ion complexe du composé B. D'où :

$$\frac{[\text{T}]^{(x-1)}[\text{TCr}]}{[\text{T}^x\text{Cr}]} = K. \quad (a)$$

On peut calculer la valeur de la constante d'équilibre K de cette réaction en fonction de la valeur n de la « composition maximum » donnée par l'expérience. Cette constante est d'autant plus grande que le composé $[\text{T}^x\text{Cr}]$ est plus dissocié. Le calcul se conduit sans difficultés (13); le résultat est le suivant :

Si l'on suppose $x = 3$, on trouve : $K = 4\Gamma^2 \frac{(4n-3)^3}{(5-6n)}.$

Si l'on suppose $x = 4$, on trouve : $K' = 7,7 \Gamma^2 \frac{(5n-4)^4}{(7-8n)}.$

Pour $\Gamma = 1,28$ $n = 0,79$; on en tire : $K = 10^{-4}$, $K' < 0$.

Pour $\Gamma = 1$ $n = 0,81$; on en tire : $K = 3.10^{-4}$, $K' = 9.10^{-5}$.

La constante K' ne peut avoir que des valeurs positives. Elle est nulle pour $x = 0,80$, ce qui correspond à une stabilité infinie du complexe. D'après ce qu'on a vu sur la stabilité médiocre du composé B, même en écartant le résultat absurde $K' \leq 0$, une valeur très faible de la constante d'équilibre est tout à fait invraisemblable. On a donc probablement $x = 3$. Le composé B ou *chromitritartrate* dériverait d'un anion complexe $[\text{T}^3\text{Cr}]$.

La détermination de la constante K se fait avec plus de précision en appliquant la méthode des variations continues à des mélanges de nitrate de chrome et de tartrate de sodium dont les concentrations moléculaires ne sont plus égales, mais sont dans le rapport p . La formule :

$$K = \Gamma^2 \frac{(p+1)^2}{p^2} \frac{[(p+3)n-3]^3}{(2p+3)-(2p+4)n}$$

établie sans difficultés (13) en faisant $x=3$, permet de calculer K connaissant la composition maximum n donnée par l'expérience.

Les mesures ont été faites pour deux valeurs de p :

A : $p=2$,	TNa ² 1,66M,	Cr(NO ³) ³ 0,83M,
B : $p=3$,	TNa ² 2,1M,	Cr(NO ³) ³ 0,70M.

Le tableau XXIII donne en fonction de n les valeurs de δ_{5780} rapportées à $l=1$ cm.

TABLEAU XXIII

n	10	8	7	5	4,5	4	3,75
A	0	-2,1	0	-16,9	-24,1	-33,5	»
B	0	»	»	»	»	-24,0	-27,8
n	3,5	3		2,75	2,5	2	0
A	-31,0	-27,2		»	-22,6	-17,7	0
B	-30	-29,5		-26,1	-23,8	-18,0	0

On en déduit pour :

$$\begin{array}{lll} p=2 & n_{\max}=6,8 & K=6,4 \cdot 10^{-2}, \\ p=3 & n_{\max}=6,0 & K=6,2 \cdot 10^{-2}. \end{array}$$

Il est possible, en appliquant de façon différente les mesures de dichroïsme circulaire, d'obtenir une confirmation des conclusions précédentes sur la formule et la stabilité du composé B. Le procédé est fondé, comme la méthode des variations continues, sur l'existence, entre les constituants des solutions, d'équilibres soumis à la loi d'action des

masses. Réalisons, comme on l'a fait page 70, une série de solutions aussi concentrées que possible, contenant toutes dans le même volume une même quantité de sel de chrome en milieu alcalin et des quantités croissantes de TNa^2 jusqu'à un excès suffisant pour que la formation du complexe B soit pratiquement totale. Dans une telle solution, la concentration moléculaire $[b]$ du composé B (dont la formule du radical complexe est T^xCr) est égale à la concentration en at.-g. du Cr mis en solution. Soit $[c_1]$ cette concentration connue. Pour un autre mélange, la concentration moléculaire du chromitartrate est $[c_1] - [b]$. Quant à la concentration moléculaire du TNa^2 qui intervient dans l'équilibre, elle est égale à la concentration $[c_2]$ du tartrate introduit dans les solutions, diminuée de la fraction qui entre en combinaison pour former le chromitartrate, soit $[c_1] - [b]$, et de la fraction qui forme le complexe T^xCr , soit $x[b]$. D'où pour la concentration en TNa^2 :

$$[c_2] - [c_1] - (x - 1)[b]$$

et l'équation d'équilibre (a) p. 75 devient :

$$\frac{\{[c_2] - [c_1] - (x - 1)[b]\} \{[c_1] - [b]\}}{[b]} = K \quad (a')$$

Tout revient à évaluer $[b]$. On y parvient de la manière suivante : on a vu qu'en solutions concentrées, l'existence du composé c ne se marque pas sur les courbes de dichroïsme circulaire. Nous supposons donc : 1° Que la croissance régulière des valeurs algébriques de δ qui suit le maximum négatif (voir tableau XX) est due à la réaction exprimée par l'équation (a) ; 2° Qu'à l'endroit de ce maximum, la formation du chromitartrate est totale, celle du composé T^xCr nulle ; 3° Que les valeurs de δ comptées à partir de ce maximum sont proportionnelles à la concentration du composé T^xCr . Le tableau XX montre que ces valeurs tendent vers une

limite positive que nous attribuons à la formation totale de ce composé.

Soit alors Δ cette valeur limite du dichroïsme circulaire, δ celle d'un mélange quelconque. On a :

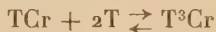
$$[b] = \frac{\delta}{\Delta} [c_1].$$

On fait ensuite le calcul de K d'après l'équation (a') pour $x = 2$, $x = 3$, etc.

Les nombres suivants (tableau XXIV) se rapportent aux expériences du tableau XX.

On a pour le maximum négatif : $\delta_{5780} = -0^{\circ}59$; on adopte pour limite $\delta_{5780} = +4^{\circ}94$. D'où : $\Delta_{5780} = 4^{\circ}94 + 0^{\circ}59 = 5^{\circ}53$. D'autre part : $[c_1] = 6,3 \cdot 10^{-2}$.

K_1 ne cesse de croître, K_3 de décroître. C'est K_2 dont la constance est de beaucoup la meilleure. La formule de l'ion complexe T^3Cr se trouve confirmée par ces mesures. La valeur de la constante d'équilibre de la réaction :



obtenue par cette méthode ($4,6 \cdot 10^{-2}$) est un peu inférieure à celle que fournit la méthode des variations continues ($6,3 \cdot 10^{-2}$). Ces valeurs indiquent une stabilité médiocre du complexe T^3Cr .

Ainsi l'étude physico-chimique des solutions tartriques de chrome en milieu alcalin y indique la présence : 1^o Des sels alcalins de l'acide chromitartrique, du type $[TGr]Na^2$; 2^o Des composés alcalins de l'anion chromitritartrique, du type $[T^3Cr]Na^6$; 3^o Probablement d'un (ou de plusieurs) composés C intermédiaires des précédents, dont l'existence est indiquée par la méthode des variations continues, mais dont on ignore la formule, les propriétés et les proportions dans lesquelles il apparaît. Il ne semble pas que le type A de dispersion rotatoire doive être attribué à ce composé intermédiaire, car les solutions de chromitartrates alcalins, même

TABLEAU XXIV

$\frac{\text{TNa}^2}{\text{Cr}}$	27,3	24,3	21,2	18	13,5	9,1	7,7	6	3
δ_{5780}^0	5,43	5,40	5,35	5,29	5,135	4,585	4,01	3,10	0,885
δ/Δ	0,982	0,977	0,968	0,956	0,929	0,829	0,725	0,56	0,16
$\{b\} \times 10^2$	6,19	6,16	6,10	6,02	5,85	5,22	4,56	3,53	1,01
$[\epsilon_1] = [b] \times 10^2$	0,11	0,14	0,20	0,28	0,45	1,08	1,74	2,77	5,29
$[\epsilon_2]$	1,77	1,57	1,37	1,175	0,882	0,587	0,490	0,392	0,196
$10^2 K_1(x=2)$	2,95	3,3	4,1	4,9	5,85	9,7	14,5	23	64,5
$10^2 K_2(x=3)$	4,45	4,3	4,6	4,6	3,8	3,65	4,3	4,9	6,2
$10^2 K_3(x=4)$	6,2	5,2	4,65	3,7	2,0	1,0	0,9	0,85	0,6

privées de l'excès de tartrate alcalin qu'elles contiennent, montrent encore une mutarotation dans le sens indiqué au tableau XIV. Cette mutarotation indiquerait plutôt une transformation interne du complexe $[\text{TCr}]\text{Na}^2$.

Le tableau XXV rassemble les données optiques obtenues

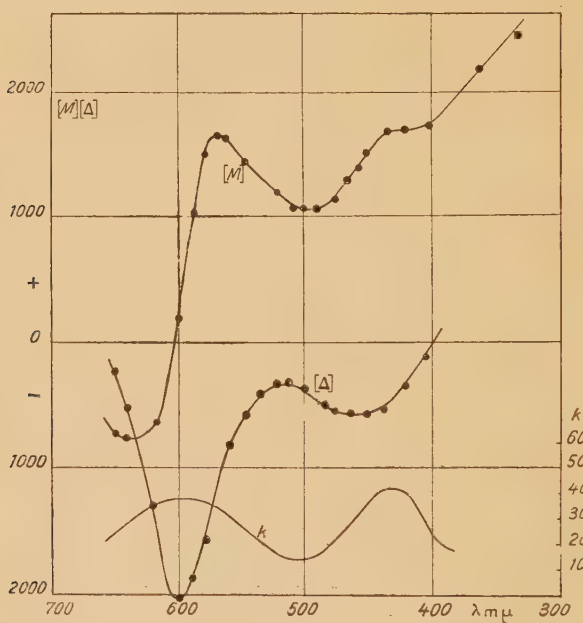


Fig. 20.

pour une solution qui présente très nettement le type A de dispersion rotatoire. On a obtenu cette solution en laissant reposer quelques mois une solution d'acide chromitartrique neutralisée (TH^2 : 0,075M ; Cr 0,0415N). On a calculé le coefficient d'absorption k , le pouvoir rotatoire $[M]$ et le pouvoir dichroïque $[\Delta]$; $c = 0,0415$ (fig. 20).

TABLEAU XXV

λ	650	640	620	600	589
k	24,4	28	34,4	37,6	37,4
$[M]^0$	- 725	- 770	- 627	+ 180	+ 1025
$[\Delta]^0$	- 446	- 725	- 1325	+ 2050	- 1880
λ	578	560	546	520	
k	36	30,2	25,2	15,5	
$[M]^0$	+ 1500	+ 1630	+ 1450	+ 1205	
$[\Delta]^0$	- 1570	- 825	- 590	- 310	
λ	500	475	450	436	420
k	14,6	21	32,7	39,8	42
$[M]$	+ 1080	+ 1145	+ 1520	+ 1700	+ 1670
$[\Delta]$	- 350	- 510	- 570	- 510	- 360
λ	407	365	334		
k	28	»	»		
$[M]$	+ 1720	+ 2170	+ 2440		
$[\Delta]$	- 10	»	»		

Le tableau XXVI et la figure 21 donnent les valeurs de k , $[M]$, $[\Delta]$ pour une solution présentant le type B de dispersion rotatoire : c'est la solution $\frac{TNa^2}{Cr} = 27,3$ du tableau XX.

Tableau XXVI :

λ	676	660	650	629	618	607	590	578
k	»	»	40	53,5	60	66,5	69,8	68
$[M]$	+ 3310	+ 4960	+ 6300	+ 10700	+ 12450	+ 12100	+ 7630	+ 4170
$[\Delta]$	- 2000	- 2200	»	0	»	+ 6970	+ 13250	+ 15900
λ	566	546	534	521	511	503	492	478
k	62,5	49	39,5	31	26,5	26	27,5	36
$[M]$	- 2650	- 7830	- 8620	- 8830	- 7830	- 6970	- 6300	- 4900
$[\Delta]$	- 16350	+ 12450	+ 8300	»	+ 2520	+ 1060	+ 660	- 1325
λ	461	436	427	407	397	389	378	
k	57	88	»	»	»	»	»	
$[M]$	- 3010	- 930	»	»	»	»	»	
$[\Delta]$	- 2600	- 3500	- 4040	- 2400	- 1720	- 663	0	

Le chromitritartrate possède donc un effet Cotton remarquable. Il est naturel de caractériser l'effet d'une bande d'absorption sur l'activité optique par la valeur du rapport $\frac{k_0 - k_D}{k}$ (facteur d'anisotropie g de Kuhn (22)) qui représente le quotient de la différence des coefficients d'absorption

pour les radiations circulaires gauche et droite par le coefficient d'absorption ordinaire. Pour la solution précédente, g passe vers $560 \text{ m}\mu$ par un maximum égal à $0,077$. La bande d'absorption située dans le jaune a donc une influence

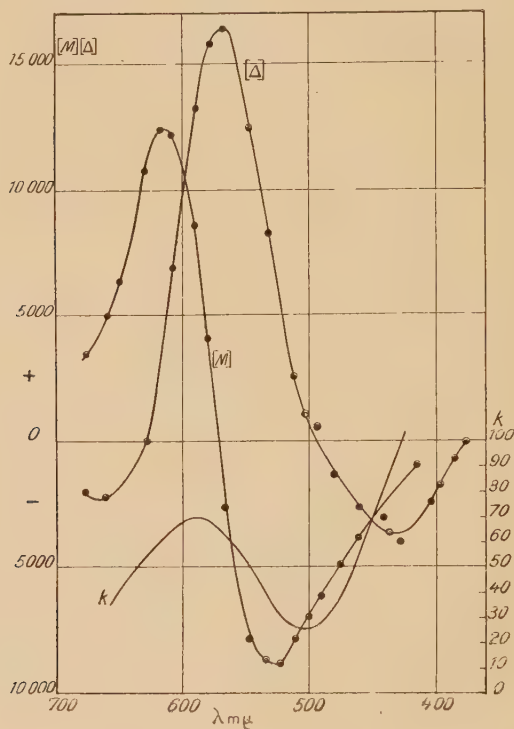


Fig. 21.

considérable sur l'activité optique. On remarque que le maximum de $[\Delta]$ est situé à $565 \text{ m}\mu$ tandis que le maximum de k se trouve vers $588 \text{ m}\mu$ ⁽¹⁾. Kuhn interprète cette discor-

⁽¹⁾ KUHN et SZABO (7) trouvent un maximum d'absorption pour $597 \text{ m}\mu$ et des valeurs de k un peu inférieures à celles du tableau 26, ce qui élève les valeurs de g . Pour 5 solutions étudiées, aussi riches que possible en chromitritartrate, j'ai trouvé

dance en admettant que la bande d'absorption étudiée, qui semble homogène, se compose en réalité de plusieurs parties qui diffèrent par leur action sur l'activité optique. Le cas n'est d'ailleurs pas unique (22) et l'étude de diverses solutions où la formation du chromitritartrate était aussi complète que possible m'a toujours montré la même discordance. Mais à côté de l'interprétation physique que l'on peut donner de ce phénomène, et qu'il est légitime de chercher dans le cas des corps purs, on ne doit pas oublier qu'il peut se produire pour des causes chimiques, lorsque la solution étudiée contient un mélange de deux espèces dichroïques. Il en est ainsi pour les solutions du tableau XX qui contiennent un mélange de chromitartrate et de chromitritartrate. Par exemple, la solution $\frac{\text{TNa}^2}{\text{Cr}} = 2$ présente un maximum de k pour 600 $m\mu$, un maximum de $[\Delta]$ pour 630 $m\mu$, et un maximum de $[M]$ pour 590 $m\mu$. Dans le cas de mélanges, où l'on peut calculer k , $[\Delta]$, $[M]$ par les règles d'additivité, les relations physiques normales entre absorption, dichroïsme circulaire et rotation peuvent être masquées.

La considération de mélanges en proportions variables des deux formes A et B de dispersion rotatoire suffit à expliquer toutes les formes de courbes de dispersion obtenues par les divers auteurs (7).

Essais d'isolement. — J'ai essayé d'isoler à l'état solide les composés chromitatriques en milieu acide ou alcalin, sans mieux y parvenir que les autres auteurs.

un maximum d'absorption situé entre 585 et 590 $m\mu$. La légère divergence entre les résultats précédents et ceux de Kuhn et Szabo vient peut-être de ce que ces auteurs ont utilisé des solutions plus diluées ($c = 0,04$) et moins riches en tartrate alcalin, qui, d'après les auteurs, présentent une mutarotation. Ce phénomène, on l'a vu page 69, ramène les courbes de dispersion vers le type A. Il suffit donc que les mesures de k aient été faites à une époque postérieure aux mesures de $[\Delta]$ et de $[M]$ pour que la variation de l'absorption en position et en intensité se produise dans le sens voulu.

L'évaporation des solutions, soit à chaud, soit à froid dans le vide, ne donne dans tous les cas que des produits vitreux, dont la biréfringence est due aux tensions qui s'exercent pendant la dessiccation.

L'addition d'alcool donne des précipités amorphes ou des huiles incristallisables.

Structure des composés. — Les méthodes que l'on a utilisées pour déterminer la formule des composés ne renseignent pas sur l'existence de molécules d'eau de constitution. Comme on n'a pu isoler les divers complexes à l'état pur, on n'a pu déterminer leur grandeur moléculaire par cryoscopie. Enfin, comme ces composés sont des complexes imparfaits, en équilibre avec leurs constituants, les solutions étudiées sont toujours des mélanges, et les faits de nature chimique qui pourraient donner des indications sur la constitution de l'un des composés sont par suite d'une interprétation douteuse.

On ne peut donc pas apporter d'arguments très sûrs en faveur de formules de structure déterminées (23). Cependant les données optiques appellent quelques remarques. Dans tous les complexes tartriques, on sait que les fonctions alcool jouent sûrement un rôle que la difficulté est seulement de préciser. Dans les complexes formés en milieu acide, particulièrement dans l'acide chromitartrique, la liaison du chrome au radical tartrique se ferait par deux groupes OH voisins, l'un acide, l'autre alcool. Cette hypothèse explique immédiatement la formation de composés très analogues avec l'acide malique. En réduisant l'acide chromique par un excès d'acide malique gauche (2), il se forme une solution violette que l'on peut également obtenir en laissant vieillir une solution de $\text{Cr}(\text{OH})^3$ dans l'acide malique. Dans ce dernier cas, comme dans celui de l'acide tartrique, on observe la formation progressive d'un complexe dichroïque. Le tableau XXVII donne l'activité optique d'une solution

vieillie contenant dans 100 cm^3 : $5,65 \cdot 10^{-3} \text{ at.-g. Cr}$ et $9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.-g. MH}^2$; $l = 0 \text{ cm. 5}$.

Tableau XXVII :

λ	644	625	611	592	578	546	492	436
α	+0,07	+0,13	+0,16	+0,05	-0,01	-0,14	-0,05	-0,03
ϱ	+0,03	+0,06	+0,24	+0,30	+0,20	+0,04	"	"

La dispersion rotatoire est anormale et le signe de l'anisotropie de la bande d'absorption située dans le jaune est inverse pour les composés de $l\text{-MH}^2$ et de $d\text{-TH}^2$.

La saturation des solutions chromitartriques (p. 58) produit un déplacement d'ensemble vers le rouge des bandes d'absorption jaune et violette et de l'anomalie de la rotation qu'elles produisent. Un phénomène analogue a lieu chez les solutions chromimaliques. Ce déplacement est peut-être attribuable à une déformation de l'ion complexe sous l'influence du cation alcalin.

Par contre le changement progressif du signe de l'anisotropie de la bande violette qui se produit en présence de tartrate alcalin (tableau XV) indique probablement une modification plus profonde de la structure de l'anion complexe. Peut être dans le composé hypothétique C la liaison du chrome au tartrate se fait-elle par les deux OH alcooliques.

Pour le composé chromitritartrique, en supposant que chaque groupe T soit uni à l'atome métallique par deux liaisons de coordineuce, on imagine aisément une structure octaédrique de l'ion T^3Cr , le chrome étant hexacoordiné. On peut penser que la liaison de chaque groupe T à Cr est faite par les deux fonctions alcool à la fois : en effet, tandis que le chromitritartrate se forme très facilement par réduction de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Na}^2$ par TNa^2 , le malate neutre de sodium reste sans action réductrice sur le bichromate, soit après plusieurs heures à chaud, soit après des mois à la température ordinaire.

Il est remarquable que le chromitritartrate, qui ne diffère du chromitartrate que par l'addition de deux molécules de tartrate neutre de sodium présente avec ce composé des différences si frappantes d'activité optique. La position des bandes d'absorption dans le jaune et le violet n'est pas très différente chez les deux composés. Mais la grandeur de l'absorption est plus forte chez le chromitritartrate, et surtout le signe de l'anisotropie dans les deux bandes est renversé. On peut interpréter ces faits de la façon suivante : la formule de l'ion $[T^3Cr]$ rapproche la composition des chromitritartrates de celle des chromitrioxalates. L'ion chromitrioxalique peut exister, on le sait, sous deux formes énantiomorphes dont l'activité optique n'est due qu'à la disposition octaédrique dissymétrique, autour de l'atome central Cr, de trois groupes C^2O^4 inactifs par eux-mêmes (9). Nous désignerons ces deux formes antipodes par $[Cr(C^2O^4)^3]_D$ et $[Cr(C^2O^4)^3]_G$. Dans le cas actuel, si on utilise dans la préparation de solutions riches en chromitritartrates de l'acide tartrique racémique, on obtient naturellement, comme je l'ai vérifié, des liquides inactifs. On peut penser, par analogie avec le cas précédent, qu'il se forme alors un racémique, mélange en parties égales des antipodes optiques :



Mais si on utilise comme à l'ordinaire l'acide *d*-tartrique pour cette préparation, on peut penser obtenir un mélange de :



mais cela n'est pas nécessaire, car ces deux composés ne sont pas antipodes optiques. Il se peut au contraire que l'une de ces formes soit obtenue, en prépondérance ou à l'exclusion de l'autre. Les solutions de chromitritartrates devraient alors leur activité optique non seulement aux groupes T de l'ion complexe, mais à la structure dissymétrique de l'ion même.

En présence d'acide *g*-tartrique, c'est la forme ionique dissymétrique inverse de la précédente qui doit se former : les solutions de chromitritartrates obtenues dans les mêmes conditions à partir de quantité égales d'acide droit et gauche possèdent, aux erreurs d'expérience près, les mêmes valeurs de α et de δ , mais de signes contraires.

Comparaison du chrome et d'autres métaux trivalents. — Les considérations qui précèdent reviennent en somme à admettre une influence dominante sur l'activité optique de la disposition dans l'espace des groupes actifs plutôt que de la structure de ces groupes eux-mêmes. Cette opinion est confirmée par la comparaison de l'activité optique du chromitartrate avec celle des dérivés tartriques d'autres métaux trivalents.

L'étude des composés tartriques du fer en milieu alcalin (24) montre l'existence : 1^o d'un complexe ferritartrique dérivé de l'ion $[\text{TFe}]$; 2^o d'un complexe ferritritartrique dérivé de l'ion $[\text{T}^3\text{Fe}]$. Le ferritritartrate de Na montre une grande analogie de propriétés avec le chromitritartrate correspondant : comme ce dernier composé, il ne se forme qu'en présence d'un excès de TNa^3 , et en solutions pas trop diluées. La formation ou la destruction du composé $[\text{T}^3\text{Fe}]$ est d'ailleurs très apparente, car ses solutions ont une couleur vert pâle (analogue à celle des ferritrioxalates alcalins) alors que les solutions riches en ferritartrate ⁽¹⁾ sont colorées en brun-rouge. Les solutions de ferritritartrate possèdent des rotations fortement positives dans le spectre visible ; la rotation croît constamment vers le violet et le rapport $\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{546}}$ est supérieur à 2,35. Cette forte valeur laisse prévoir le voisinage d'une bande d'absorption. L'étude photographique montre en effet au-dessous de 420 m μ une absorption si forte

(1) Il est certain qu'il existe dans ces solutions, à côté du ferritartrate, de l'hydroxyde ferrique colloïdal.

qu'elle n'a pas permis les mesures. Mais déjà pour 420 m μ , j'ai pu mettre en évidence avec certitude un dichroïsme circulaire positif. Le signe de l'anisotropie de la première bande d'absorption du ferritritartrate est donc le même que celui de la première bande du chromitritartrate.

A. Job (25) a étudié la formation de solutions alcalines de tartrate de cobalt trivalent par oxydation de $\text{Co}(\text{OH})^2$ dissous dans NaOH à la faveur de TNa^2 . Les solutions oxydées, de couleur brune lorsque le tartrate alcalin n'est pas en excès, prennent une teinte vert émeraude lorsqu'elles contiennent une quantité suffisante de TNa^2 . Il est probable que le composé vert (dont la couleur rappelle celle des cobaltitrioxalates alcalins) est un cobaltitritartrate. J'ai mesuré l'activité optique d'une solution $c = 0,673 \cdot 10^{-2}$ en Co et contenant $3 \cdot 10^{-2}$ mol. g. TNa^2 .

λ	669	651	640	630	615	589
[M]	+ 2 650	+ 3 540	+ 3 660	+ 3 000	+ 2 200	+ 413
[Δ]	- 1 180	+ 295	+ 590	+ 1 580	+ 1 950	+ 2 100

λ	578	556	529	492	436
[M]	+ 118	- 70	+ 345	+ 472	+ 1 650
[Δ]	+ 1 500	+ 770	+ 413	0	»

L'anomalie de la dispersion rotatoire et le signe du dichroïsme circulaire sont les mêmes que pour le chromitritartrate.

M. Yeu Ki Heng (26) a montré que l'aluminium donne en milieu tartro-alcalin des solutions claires contenant un complexe aluminotritartrique dérivé de l'ion $[\text{T}^3\text{Al}]$, qui possède dans le visible une forte rotation positive. L'étude photographique dans l'ultra-violet m'a montré que les solutions du complexe sont très transparentes, et je n'ai pu pousser les mesures de dichroïsme circulaire jusque dans la première bande d'absorption ultra-violette. Cependant les valeurs de la dispersion rotatoire de solutions riches en aluminotritartrate sont nettement supérieures à celles que donnent les tartrates

alcalins ; ainsi pour une solution $c = 0,1$ en Al et contenant 0,6 mol. g. TNa^2 , on trouve $\frac{\alpha_{387}}{\alpha_{546}} = 2,17$, la valeur du même rapport pour TNa^2 pur étant 1,95 d'après Lowry (27). Cela laisse prévoir que, du côté de la bande active situé vers les grandes longueurs d'onde, on se trouve sur la branche ascendante de la courbe de dispersion rotatoire anormale ; le signe de l'anisotropie de cette bande serait donc le même que dans le cas de Cr, Fe, Co (1).

Les sels alcalins dérivés d'ions complexes du type $[\text{T}^3\text{Me}]$, où Me représente un métal trivalent et hexacoordiné (Co, Cr, Fe, Al) présentent donc une analogie d'activité optique en relation avec l'analogie de leur configuration.

Conclusion. — C'est donc l'étude de l'activité optique et surtout celle du dichroïsme circulaire qui s'est montrée le moyen d'investigation le plus fécond dans l'étude des composés tartriques du chrome. Elle a permis de prouver la formation et la formule d'un complexe acide et, en milieu alcalin, de distinguer la présence de plusieurs composés. Les indications que l'on peut tirer de l'étude de ce phénomène ont souvent pu être vérifiées par l'emploi d'autres méthodes physico-chimiques : jamais les diverses indications n'ont été en désaccord. Il est seulement regrettable que les résultats obtenus n'aient pu recevoir une confirmation par l'isolement des corps prévus, dans le cas du chrome comme des autres métaux trivalents. L'étude des composés tartriques de métaux bivalents, qui sera exposée dans un autre recueil, a conduit au contraire à la préparation de plusieurs complexes.

(1) L'analogie des propriétés de l'aluminotritartrate de Na avec les composés correspondants de Cr et Fe se manifeste dans la variation de l'activité optique par dilution. Pour la solution précédente, si on la dilue au $\frac{1}{10}$, $[\text{M}]_{436}$ passe de 806^0 à 590^0 et

$\frac{\alpha_{387}}{\alpha_{546}}$ tombe à la valeur 2,02.

